

## 答案一

### 一、名词解释

#### 1. 结构弛豫

【解】熔体在冷却时，熔体内的质点（分子、原子、离子）进行位移、重排、结构调整以达到该温度下的平衡态，并放出能量。

#### 2. 阳离子交换容量

【解】表征阳离子交换能力的指标，以  $\text{PH}=7$  时，100 克干粘土吸附某种阳离子的毫克当量数表示。

#### 3. 本征扩散

【解】依靠热缺陷（即：弗氏缺陷与肖特基缺陷所产生的空位）进行的扩散。

#### 4. 非均态成核

【解】在异相界面进行的成核过程（异相界面：表面、容器壁、气泡杂质及晶核剂表面）。

#### 5. 二次再结晶

【解】当正常晶粒长大过程被杂质或气孔阻止后，当基质相中存在一些晶粒大得多，晶面多得多的晶粒，以致晶粒可以越过杂质或气孔继续推移，从而大晶粒为晶核不断吞并周围小晶粒，而迅速长大成更大晶粒的过程。

### 二、填空

1. 常用的相平衡实验研究方法有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_三种。

2. 化合物  $\text{TiO}_{2-x}$  由于在组成上偏离化学计量而产生的晶格缺陷是\_\_\_\_\_，缺陷形成反应式为\_\_\_\_\_，属于\_\_\_\_\_型非化学计量化合物，应在

\_\_\_\_\_气氛下形成。

3. 一种玻动的摩尔组成为  $24\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $12\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $64\text{mol}\% \text{SiO}_2$ , 其四个基本结构参数为  $Z=$ \_\_\_\_\_,  $R=$ \_\_\_\_\_,  $X=$ \_\_\_\_\_,  $Y=$ \_\_\_\_\_, 非桥氧百分数  $X\% =$ \_\_\_\_\_。

4. 三种典型离子化合物  $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  的比表面能分别为  $130$  尔格/ $\text{cm}^2$ 、 $900$  尔格/ $\text{cm}^2$ 、 $2500$  尔格/ $\text{cm}^2$ , 由此可以预计这三种化合物的表面双电层厚度的大小次序为\_\_\_\_\_。

5. 粘土粒子破键引起的荷电与介质的 PH 值有关, 高岭土在酸性介质中边棱带\_\_\_\_\_电荷; 在碱性介质中边棱带\_\_\_\_\_电荷。

6. 某物质在  $800^\circ\text{C}$  时扩散系数为  $10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ , 在  $1200^\circ\text{C}$  时为  $10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ , 则该物质的扩散活化能为\_\_\_\_\_kJ/mol。

7. 固液相变时, 非均态成核势垒与接触角  $q$  有关。当  $q$  角分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_时, (1) 非均态成核势垒与均态成核势垒相等; (2) 不存在非均态成核势垒; (3) 非均态成核势垒为均态成核势垒的一半。

8. 归纳起来, 固相反应中相界面上的化学反应通常包括以下三个过程:  
\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_和  
\_\_\_\_\_。

9. 烧结是基于粉体颗粒间的\_\_\_\_\_, 以及在\_\_\_\_\_作用下的\_\_\_\_\_而完成致密化过程。

10. 少量添加物能促进烧结, 其原因有四个:

(1) \_\_\_\_\_ (2) \_\_\_\_\_

(3) \_\_\_\_\_ (4) \_\_\_\_\_

【解】

1. 差热分析法                    加热或冷却曲线法                    淬冷却
2. 氧离子空位                     $2\text{Ti}_{\text{Ti}} + 4\text{O}$                      $2\text{Ti}_{\text{Ti}}' + \text{V}_{\text{O}}'' + 3\text{O}_{\text{O}}^{\times}$                     缺氧                    还原性
3. 4                    2.14                    0.27                    3.73                    12.65%
4.  $\text{PbI}_2 > \text{PbF}_2 > \text{CaF}_2$
5. 正                    负
6. 453.857KJ/mol
7.  $180^\circ$                      $0^\circ$                      $90^\circ$
8. 反应物混合接触并产生表面效应                    化学反应及新相生成                    晶体生长和结为核子
9. 接触和键合                    表面张力                    物质的传递
10. 形成液相                    阻止晶型转变                    抑制晶粒生长                    形成固液体

### 三、选择

1. 二元系统相图中，液相线平坦，这表明
  - A. 随温度变化，液相量变化小
  - B. 随温度变化，液相量变化大
  - C. 出现液相的温度降低
  - D. 出现液相的温度升高
2. 在几个球构成的六方或面心立方最紧密堆积中，存在的八面体空隙数为

A.  $\frac{n}{6}$  个

B.  $\frac{n}{3}$  个

C.  $n$  个

D.  $2n$  个

3. 萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 晶体结构中, 所有  $\text{Ca}^{2+}$  作面立方密堆积,  $\text{F}^-$  填充

A. 全部四面体空隙

B. 全部八面体空隙

C.  $\frac{1}{2}$  四面体空隙

D.  $\frac{1}{2}$  八面体空隙

4. 多种聚合程度不等的负离子团同时并存而不是一种独存, 是硅酸盐熔体结构远程无序的实质。当熔体的组成不变时, 熔体中各级聚合体的数量与温度的关系是: 温度升高

A. 高聚体的数量多于低聚体的数量

B. 高聚体的数量少于低聚体的数量

C. 高聚体的数量增加

D. 高聚体的数量减少

5. 在简单碱金属硅酸盐熔体  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  中, 正离子  $\text{R}^+$  的含量对熔体的粘度颇具影响。当

$\text{R}_2\text{O}$  含量较高, 即  $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$  比值较大时, 降低粘度的次序为:  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ , 这是因为

A.  $\text{K}_2\text{O}$  引入的游离氧最多, 则降低粘度的作用最大

B.  $[\text{SiO}_4]$  连接方式已接近岛状, 四面体基本上靠  $\text{R}-\text{O}$  键相连,  $\text{R}^+$  半径越大,  $\text{R}-\text{O}$  键力越弱。

C. 因  $r_{\text{Li}^+} < r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+}$ ,  $\text{Li}^+$  极化能力最强

D.  $[\text{SiO}_4]$  间的  $\text{Si}-\text{O}$  键是粘度的主要表征,  $\text{R}^+$  半径越小, 对  $\text{Si}-\text{O}$  键的削弱能力越强

6. 粘土的许多性能与所吸附的阳离子种类有关。当粘土吸附不同阳离子后, 其性能的变化



1. B 2.C 3.A 4.D 5.B 6.C 7.D 8.C 9.A 10.B

四、计算与问答（共 45 分）

1. （5 分）玻璃与金属封接，为什么要预先在金属表面作氧化处理，其作用如何？

【解】降低金属—玻璃界面能

2. （5 分）在组成为  $16\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (84-x)\text{SiO}_2$  的熔体中，当  $x < 15\text{mol}\%$  时，增加  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量，使粘度增大；当  $x > 15\text{mol}\%$  时，增加  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量，则反而会使粘度降低，请解释原因。

【解】 $\text{B}_2\text{O}_3 < 15\text{mol}\%$        $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 > 1$       生成了  $[\text{BO}_4]$  粘度增大

$\text{B}_2\text{O}_3 > 15\text{mol}\%$        $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 < 1$       生成了  $[\text{BO}_3]$  粘度减小

3. （5 分）在注浆成型的泥浆中常搭配一些回坯泥（回坯泥中含有少量石膏屑  $\text{CaSO}_4$ ），结果使泥浆变稠，为什么？欲降低泥浆粘度应采取什么措施？

【解】 $\text{Ca-粘土} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSO}_4$        $\text{Na-粘土} + \text{Ca SiO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

使离子交换不完全，粘度增加，应加适量  $\text{BaCO}_3$

$\text{Ca-粘土} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSO}_4$        $\text{Na-粘土} + \text{Ca SiO}_3 \downarrow + \text{CaCO}_3 \downarrow$

交换完全形成 Na-粘土      粘度减小

但是如果  $\text{BaCO}_3$  过多会形成 Ba-粘土，流动性更差

如果过少，不能消除  $[\text{SO}_4]^{4-}$  的影响

4. （10 分）由 A 向 B 的液固相变中，单位体积自由焓变化  $\text{DG}_V$  在  $1000^\circ\text{C}$  时是  $-100$  卡/ $\text{cm}^3$ ，在  $900^\circ\text{C}$  时是  $-500$  卡/ $\text{cm}^3$ ，设 A—B 间的界面能为  $500$  尔格/ $\text{cm}^2$ ，求：

（1）在  $900^\circ\text{C}$  和  $1000^\circ\text{C}$  时的临界半径；

(2) 在 1000°C 时进行相变时所需的能量。

【解】  $r^* = -2\gamma/\Delta G_v$

(1) 1000°C:  $r_1 = -(2 \times 500) / (-100 \times 10^7 \times 4.18) = 2.39 \times 10^{-7} \text{cm} = 23.9 \text{Å}$

900°C:  $r_2 = -(2 \times 500) / (-500 \times 10^7 \times 4.18) = 4.78 \times 10^{-8} \text{cm} = 4.78 \text{Å}$

(2)  $\Delta G = -(16 \times 3.14 \times 500^3) / [3 \times (100 \times 4.18 \times 10 \times 10^7)]^2 = 1.198 \times 10^{-10} \text{尔格} = 2.866 \times 10^{-18} \text{卡}$

5. (10 分) 由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉反应生成莫来石的过程是由扩散控制的反应, 符合杨德方程, 如果活化能为 50 千卡/mol, 反应在 1400°C 进行 1 小时, 只完成 10%, 那么 1500°C 下进行 4 小时, 反应将完成多少? 为加快反应进程可采取哪些有效措施? (气体常数  $R = 1.987 \text{卡/mol}\cdot\text{k}$ )

【解】  $[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = kt = k_0 \exp(-Q/RT) t$

因为  $G = 0.1$        $t = 1\text{h}$        $Q = 50 \text{千卡} = 50 \times 10^3 \times 4.18\text{J/mol}$

$T = 1673\text{K}$       代入上式      得  $k_0 = 3995.5\text{h}^{-1}$

所以  $T = 1773\text{K}$        $t = 4\text{h}$

有  $[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = 3995.5 [\exp(-50 \times 10^3 \times 4.18) / (8.314 \times 1773)] \times 4$

得  $G = 28.4\%$

加速反应进程: (1) 提高温度

(2) 减少物料细度及提高均匀度

(3) 加矿化剂

(4) 加压力

(5) 利用  $\text{SiO}_2$  的多晶转变

6. (10分) 如图为 ABC 三元系统相图, 存在两个化合物  $\text{S}_1\text{S}_2$ , (1) 说明化合物  $\text{S}_1$  与  $\text{S}_2$  的性质; (2) 划分三角形, 判断各三元无变量点 E、G、F 的性质, 并写出相平衡方程; (3) 用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向, 并判断各界线性质; (4) 写出熔体 M 的固体混合物的的加热过程表达式, 并计算液相 成点刚要离开三元无变量点时和相 的百分含量 (用线段表示); (5) 若熔体组成点在 DABC 内, 最后析晶产物能否同时获得 A、B、C, 为什么?

【解】 (1)  $\text{S}_1$ : 二元一致熔

$\text{S}_2$ : 二元一致熔

(2) E: 低熔点  $\text{LE} \leftrightarrow \text{B} + \text{S}_2 + \text{C}$

F、G 都是单转熔点

F:  $\text{LF} + \text{S}_1 \leftrightarrow \text{S}_2 + \text{C}$

G:  $\text{LG} + \text{A} \leftrightarrow \text{S}_1 + \text{S}_2$

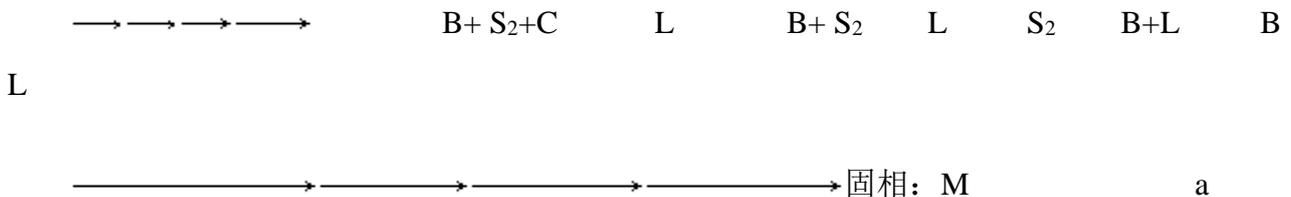
(3)  $e_2T$  转熔线  $\text{L} + \text{B} \leftrightarrow \text{S}_2$

(4) 固相(a) 液相 E

液相量% =  $a_M/a_E \times 100\%$

固相量 B 量% =  $(a_M/a_E) \times (S_{2a}/S_{2B}) \times 100\%$

固相量  $\text{S}_2$  量% =  $(EM/aE) \times (Ba/S_{2B}) \times 100\%$





### 3. 结构弛豫

熔体冷却时，熔体内的质点（原子、分子或离子）相应位移重排进行结构调整，以达到对应温度下的平衡状态，并放出能量。

### 4. 阳离子交换容量

表征离子交换能力的指标，用 pH=7 时 100 克干粘土所吸附离子的毫克当量数来表示。

### 5. 稳定扩散

扩散物质的浓度分布只随位置变化，不随时间变化的扩散过程。

## 二、填空（每小题 2 分，共 20 分）

1. 根据三元系统相图上等温线分布的疏密可以判断液相面的陡势。等温线分布越密，说明液相面越陡，则温度变化时，液相量变化越小。

2. 在 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 作面心立方密堆积的晶体中，为获得稳定结构，正离子将所有八面体空隙均填满的晶体有 MgO；填满一半四面体空隙的晶体有 BeO（请各举一例）。它们分别属于 NaCl 和立方 ZnS 型结构。

3. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构中，Mg<sup>2+</sup> 填充  $\frac{1}{8}$  的四空隙，Al<sup>3+</sup> 填充  $\frac{1}{2}$  的八空隙，单位晶胞内含有 8 个分子。

4. 下列硅酸盐晶体矿物：Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]、KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>、Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]、Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>](OH)<sub>2</sub> 分别属于架状、层状、六节环和双链结构。

5. 某单质晶体的空位形成能为 64kJ/mol，在 1500°C 时的空位浓度为

$$\exp\left(-\frac{64000}{8.314 \times 1773}\right) = 1.3\%$$

6. 在 TiO<sub>2</sub> 中引入高价氧化物 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 形成置换型固溶体，其缺陷反应方程式为



$r_{M1}=0.095\text{nm}$ ,  $r_{M2}=0.169\text{nm}$ ,  $r_{M3}=0.034\text{nm}$ , 这三个化合物正离子配位数大小顺序的排列是

- A.  $M2X>M1X>M3Y$  B.  $M1X>M3Y>M2X$   
 C.  $M2X>M3Y>M1X$  D.  $M3Y>M2X>M1X$

4. 钙钛矿 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 结构中, 正、负离子配位数  $\text{Ca}:\text{Ti}:\text{O}=12:6:6$ , 其中与每个  $\text{O}^{2-}$  配位的正离子为

- A. 4 个  $\text{Ti}^{4+}$ , 2 个  $\text{Ca}^{2+}$  B. 4 个  $\text{Ca}^{2+}$ , 2 个  $\text{Ti}^{4+}$   
 C. 3 个  $\text{Ca}^{2+}$ , 3 个  $\text{Ti}^{4+}$  D. 6 个  $\text{Ca}^{2+}$

5. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入 0.5mol%NiO 和 0.02mol% $\text{Cr}_2\text{O}_3$  所制成的金黄色人造黄玉, 经分析认为是形成了置换型固溶体, 于是此人造黄玉的化学式可写成

- A.  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0002}\text{O}_{2.9975}$  B.  
 $\text{Al}_{1.9948}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_3$   
 C.  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_{2.9975}$  D.  
 $\text{Al}_{1.9948}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0002}\text{O}_3$

6. 若有一个变价金属氧化物  $\text{MO}$ , 在还原性气氛下形成缺氧型非化学计量化合物, 金属正离子 M 和氧离子数之比为  $\text{M}:\text{O}=1.1:1$ , 则: 其化学式为

- A.  $\text{MO}_{0.91}$  B.  $\text{M}_{1.1}\text{O}$  C.  $\text{MO}_{0.89}$   
 D.  $\text{MO}_{1.1}$

7. 多种聚合程度不等的负离子团同时并存而不是一种独存, 是硅酸盐熔体结构远程无序的实质。当熔体的组成不变时, 熔体中各级聚合体的数量与温度的关系是: 温度升高

- A. 高聚体的数量多于低聚体的数量 B. 高聚体的数量少于低聚体的数量  
 C. 高聚体的数量增加 D. 高聚体的数量减少

8. 简单碱金属硅酸盐熔体  $R_2O-SiO_2$  中, 正离子  $R^+$  的含量对熔体的粘度颇具影响。当  $R_2O$  含量较高, 即  $O/Si$  比值较大时, 降低粘度的次序为:  $K^+ > Na^+ > Li^+$ , 这是因为

- A.  $K_2O$  引入的游离氧最多, 则降低粘度的作用最大
- B.  $[SiO_4]$  连接方式已接近岛状, 四面体基本上靠  $R-O$  键相连,  $R^+$  半径越大,  $R-O$  键力越弱
- C. 因  $r_{Li^+} < r_{Na^+} < r_{K^+}$ ,  $Li^+$  极化能力最强
- D.  $[SiO_4]$  间的  $Si-O$  键是粘度的主要表征,  $R^+$  半径越小, 对  $Si-O$  键削弱能力越强

9. 粘土的许多性能与所吸附的阳离子种类有关。当粘土吸附下列不同阳离子后,

$H^+$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ , 其性能的变化规律是以箭头 (大@小) 表示的是

- A. 泥浆的稳定性
- B. 泥浆的流动性
- C. 泥浆的滤水性
- D. 泥浆的  $\zeta$  电位

10. 当液体(L)与固体(S)相接触, 固体不被液体所润湿, 则两相的表面张力关系应为

- A.  $\sigma_{SV} - \sigma_{SL} < \sigma_{LV}$
- B.  $\sigma_{SV} - \sigma_{SL} > \sigma_{LV}$
- C.  $\sigma_{SV} > \sigma_{SL}$
- D.  $\sigma_{SV} < \sigma_{SL}$

11. 在不稳定扩散条件下, 描述介质中各点作为时间函数的扩散物质聚积过程的菲克第二定律, 其基本数学表达式为

- A.  $\frac{dG}{dt} = -D \frac{dc}{dx} ds$
- B.  $J = -D \frac{dc}{dx}$
- C.  $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c}{\partial x})$
- D.  $\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{d^2 c}{dx^2}$

四、问答与计算（共 45 分）

1. 在组成为  $16\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (84-x)\text{SiO}_2$  的熔体中，当  $x < 15\text{mol}\%$  时，增加  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量，使粘度增大；当  $x > 15\text{mol}\%$  时，增加  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量，则反而会使粘度降低，请解释原因。

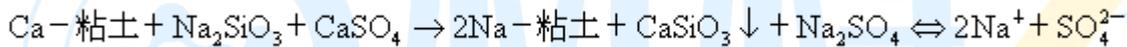
（6 分）

$\text{B}_2\text{O}_3 < 15\text{mol}\%$  时， $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} > 1$ ，即形成  $[\text{BO}_4]$ ，则  $\eta \uparrow$ ；                      解：为“硼反常现象”

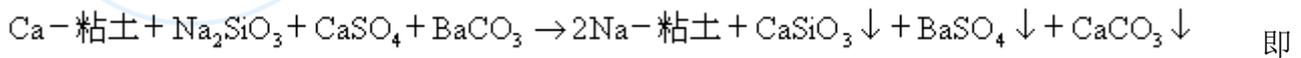
$\text{B}_2\text{O}_3 > 15\text{mol}\%$  时， $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$ ，即  $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$ ，则  $\eta \downarrow$ 。

2. 在注浆成型的泥浆中常搭配一些回坯泥（回坯泥中含有少量石膏屑  $\text{CaSO}_4$ ），结果使泥浆变稠，为什么？欲降低泥浆粘度应采取什么措施？（7 分）

解：有  $\text{CaSO}_4$  存在时，离子交换反应为：



使反应不完全， $\eta \uparrow$ ，泥浆变稠。欲降低泥浆粘度应加入适量的  $\text{BaCO}_3$ ，离子交换反应则为：



离子交换反应完全，形成流动性好的 Na-粘土。

注意： $\text{BaCO}_3$  过多，形成 Ba-粘土，流动性更差；

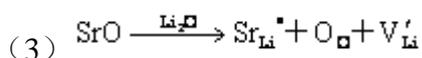
$\text{BaCO}_3$  过少，不能完全消除  $\text{SO}_4^{2-}$  的影响。

3. 氧化锂 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) 属反萤石结构，其晶格常数  $a=0.379\text{nm}$ ，离子半径  $r_{\text{Li}^+}=0.068\text{nm}$ ， $r_{\text{O}^{2-}}=0.134\text{nm}$ ，(1) 计算  $\text{Li}_2\text{O}$  晶体的空间利用率；(2) 计算  $\text{Li}_2\text{O}$  晶体的密度；(3) 若有  $5\text{mol}\%$   $\text{SrO}$  溶于  $\text{Li}_2\text{O}$  中形成置换型固溶体，计算固溶体的密度（已知：原子量 Li 6.94 O 16.00 Sr 87.62）（10 分）

解:

$$(1) \text{空间利用率} = \frac{4V_{\text{Li}_2\text{O}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{4 \times \frac{4\pi}{3} (2r_{\text{Li}^+}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3)}{a^3} = 93.35\%$$

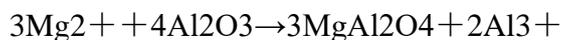
$$(2) \text{密度} = \frac{4M_{\text{Li}_2\text{O}}}{N_0 V_{\text{晶胞}}} = \frac{4(2M_{\text{Li}^+} + M_{\text{O}^{2-}})}{N_0 a^3} = 3.645 \text{ g/cm}^3$$



$$\text{则: 密度} = \frac{4M_{\text{Li}_{1.9}\text{Sr}_{0.05}\text{O}}}{N_0 V_{\text{晶胞}}} = 4.095 \text{ g/cm}^3$$

4. MgO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固相反应生成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是由扩散控制的加成反应。(1) 反应时什么离子是扩散离子, 请写出界面反应方程; (2) 若用过量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉包围 MgO 球形颗粒, 在实验温度不变的情况下, 3 小时内有 30% 的 MgO 被反应形成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 计算完全反应所需要的时间。(3) 为加快反应进程可采取哪些有效措施? (10 分)

解: (1) Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 是扩散离子, 界面反应方程为:



$$(2) \text{根据金斯特林格方程: } 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = Kt$$

$$t=3\text{h}, G=0.3 \quad \text{得: } K=3.88 \times 10^{-3}$$

$$\text{当 } G=1 \text{ 时, } t=86\text{h}$$

(3) 为加快反应进程可采取的有效措施:

- 1) 使反应物粒径细小而均匀;
- 2) 加少量矿化剂;
- 3) 提高反应温度;
- 4) 增加反应物活性, 如采用  $MgCO_3$ 、 $Al(OH)_3$  作为原料, 低温煅烧。

5. 如图为 ABC 三元系统相图。(1) 说明化合物 D 与 F 的性质; (2) 划分三角形, 判断各三元无变量点 P、Q、R、S 的性质, 并写出相平衡方程; (3) 用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向, 并判断各界线性质; (4) 写出熔体 M 析晶过程的相平衡表达式, 并计算液相组成点刚达到 S 点时, 各相的百分含量(用线段表示); (5) 画出 AB、BC 二元系统相图, 并注明相区; (6) 若熔体组成点在 DABC 内任意点, 最后析晶产物能否获得 D 及 F, 为什么? (12 分)

解: (1) 化合物 D: 高温稳定、低温分解二元化合物;

化合物 F: 低温稳定、高温分解二元不一致熔融化合物。

(2) P: 对应 DAFC, 单转熔点;

R : 对应 DAFB, 低共熔点;

Q: 对应直线 BFC, 双降点形式过渡点;

S: 对应直线 ADB, 双升降点形式过渡点。

(3) 转溶线: PQ、e2S。

(4) 析晶路线如图所示, 析晶过程表达式为:

液相组成点刚达到 S 点时, 各相的百分含量为:

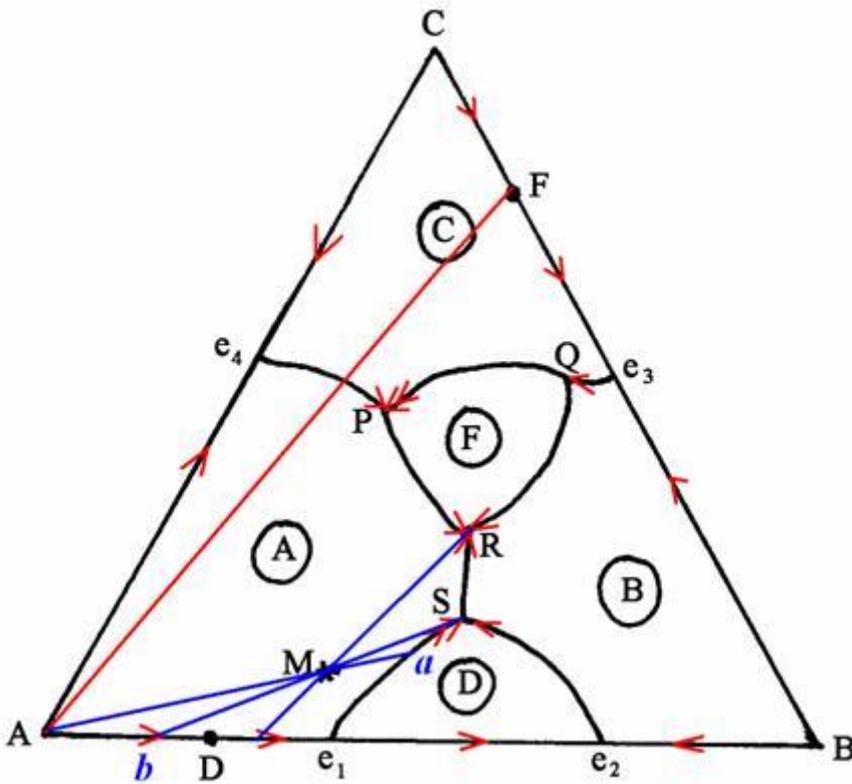
液相  $L\% = bM/bS \times 100\%$ ;

固相  $A\% = SM/bS \times bD/AD \times 100\%$ ;

固相  $D\% = bM/bS \times Ab/AD \times 100\%$ 。

(5) 如图所示。

(6) 若熔体组成点在 DABC 内任意点，最后析晶产物能得到 F，不能得到 D，因为没有以 D 为顶点的副三角形。



答案三

一、名词解释（每小题 3 分，共 18 分）

1. 同质多晶现象

【解】化学组成相同的物质在不同热力学条件下形成结构不同晶体的现象。

## 2. 静电键强度

【解】正离子的电价  $z+$  除其配位数  $n$  所得的商，即  $S=z+/n$ ，式中  $S$  为静电键强度。

## 3. 非均态核化

【解】又称非本征成核，依靠相界、晶界、或基质的结构缺陷等不均匀部位而成核的过程，其相界包括容器壁、气泡、杂质颗粒或添加物（晶核剂）等与基质之间的界面，由于分相而来的界面以及空气与基质的界面（即表面）。

## 4. 结构弛豫

【解】熔体内的质点（原子、离子或分子）在冷却到某一温度时，结构相应进行调整或重排，以达该温度时的平衡结构，同时放出热量。

## 5. 重构表面

【解】指表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内，但垂直方向的层间距与体内相同。

## 6. 不一致熔融化合物

【解】一种不稳定的化合物，加热这种化合物到某一温度便发生分解，分解产物是一种液相和另一种晶相，二者组成与原来化合物组成完全不同。

## 二、填空（每小题 2 分，共 20 分）

1. 在  $O_2$ -作面心立方密堆积的晶体中，为获得稳定结构，正离子将所有八面体空隙均填满的晶体有  $CaO$ ；填满一半四面体空隙的晶体有  $BeO$ （请各举一例）。它们分别属于 氯化钠 和 闪锌矿 型结构。

2. 反尖晶石的表达式可写成  $B(AB)O_4$ ，其中  $B_{3+}$  填入  $\frac{1}{8}$  的四面体空隙， $(AB)_5+$

$\frac{1}{2}$  填充  $\frac{1}{2}$  的八面体空隙，单位结构内含有 8 个分子数。

3. 下列硅酸盐晶体矿物： $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 、 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 、 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$  分别属于\_架状\_、\_层状\_、\_六节环\_和\_双链\_结构。

4. 已知  $\text{MgO}$  晶体的肖特基缺陷生成能为  $6\text{eV}$ ，则该晶体在  $1600^\circ\text{C}$  时的空位浓度为  $8 \times 10^{-9}$ 。

5. 加  $\text{ThF}_4$  到  $\text{CaF}_2$  中形成间隙型固溶体，则缺陷反应方程式为  $\text{ThF}_4 \xrightarrow{\text{CaF}_2} \text{ThCa} + 2\text{FF} + 2\text{Fi}$ ，固溶体分子式为  $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ 。

6. 化合物  $\text{TiO}_2 - X$  由于在组成上偏离化学计量而产生的晶格缺陷是  $\text{O}^{2-}$  空位，属于 缺氧型 非化学计量化合物，应在还原性气氛下形成。

7. 晶体线缺陷中，位错线与滑移方向平行地的是螺位错。用符号“”和“”表示，产生原因为受剪切力作用。

8. 粘土粒子破键引起的荷电与介质的 pH 值有关，高岭土在酸性介质中边棱带正电荷；在碱性介质中边棱带负电荷。

9. 一种玻璃的摩尔组成为  $30\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{mol}\% \text{SiO}_2$ ，则四个基本结构参数分别为  $Z=4$ ， $R=2.25$ ， $X=0.5$ ， $Y=3.5$ 。

10. 三种典型离子化合物  $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  的比表面能分别为  $1.3 \times 10^{-5}\text{J}/\text{m}^2$ 、 $9.0 \times 10^{-5}\text{J}/\text{m}^2$ 、 $25.0 \times 10^{-5}\text{J}/\text{m}^2$ ，由此可以预计这三种化合物的表面双电层厚度的大小次序为  $\text{PbI}_2 > \text{PbF}_2 > \text{CaF}_2$

### 三、选择（每小题 2 分，共 20 分）

1. 三元系统相图中，若存在  $n$  条边界曲线，则此系统相图中能连接出的连结线数目必是 (B)

- A.  $(n-1)$ 条                      B.  $n$  条                      C.  $(n+1)$ 条                      D. 数目不定

2. 在几个球构成的六方或面心立方最紧密堆积中, 存在的八面体空隙数为 (C)

- A.  $\frac{n}{6}$  个                      B.  $\frac{n}{3}$  个                      C.  $n$  个                      D.  $2n$

个

3. 某离子化合物的正、负离子半径在  $r^+/r^-=0.573$ , 则正离子的配位数为 (C)

- A. 3                      B. 4                      C. 6

D. 8

4. 萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 晶体结构中, 所有  $\text{Ca}^{2+}$  作面心立方密堆积,  $\text{F}^-$  填充 (A)

- A. 全部四面体空隙                      B. 全部八面体空隙

- C.  $\frac{1}{2}$  四面体空隙                      D.  $\frac{1}{2}$  八面体空隙

5. 钙钛矿 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 结构中, 正、负离子配位数  $\text{Ca}:\text{Ti}:\text{O}=12:6:6$ , 其中与每个  $\text{O}^{2-}$  配位的正离子为 (B)

- A. 4 个  $\text{Ti}^{4+}$ , 2 个  $\text{Ca}^{2+}$                       B. 4 个  $\text{Ca}^{2+}$ , 2 个  $\text{Ti}^{4+}$

- C. 3 个  $\text{Ca}^{2+}$ , 3 个  $\text{Ti}^{4+}$                       D. 6 个  $\text{Ca}^{2+}$

6. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入  $0.5\text{mol}\%\text{NiO}$  和  $0.02\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3$  所制成的金黄色人造黄玉, 经分析认为是形成了置换型固溶体, 于是此人造黄玉的化学式可写成 (C)

- A.  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0002}\text{O}_{2.9975}$                       B.  $\text{Al}_{1.9948}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_3$

- C.  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_{2.9975}$                       D.

$\text{Al}_{1.9948}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0002}\text{O}_3$



11. 当液体 (L) 与固体 (S) 相接触, 固体不被液体所润湿, 则两相的表面张力关系应为 (D)

A.  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$

B.  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$

C.  $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$

D.  $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$

四、计算与问答 (共 40 分)

1. 氯化铯 (CsCl) 结构中, 已知离子半径: Cs<sup>+</sup> 为 0.182nm, Cl<sup>-</sup> 为 0.155nm; 原子量: Cs 为 132.91, Cl 为 35.45。1) 请计算球状离子所占据的空间分数 (即空间利用率); 2) CsCl 晶体的密度。假设 Cs<sup>+</sup> 离子和 Cl<sup>-</sup> 离子沿立方对角线接触。(10 分)

$$a = \frac{2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} = \frac{2(0.182^3 + 0.155^3)}{\sqrt{3}} = 0.389 \text{ nm}$$

$$(1) \text{APC} = \frac{\frac{3}{4}\pi(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})^3}{a^3} = 69.36\%$$

$$(2) d = \frac{M_{\text{CsCl}}}{N_0 a^3} = \frac{132.9 + 35.45}{6.023 \times 10^{23} \times (0.389 \times 10^{-7})^3} = 4.7487 \text{ g/cm}^3$$

【解】

2. 图 1 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 料浆 ζ 电位和粘度与 pH 值的关系, 请分析该实验结果并说明在实际 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷生产中的意义。(12 分)

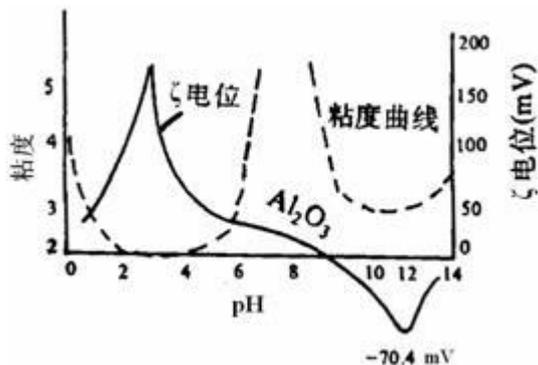
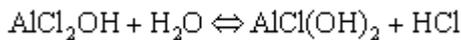
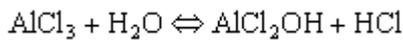
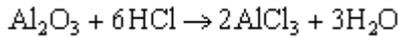


图 1

【解】从图 1 可见, 当 pH 从 1~15 时, 料浆 ζ 电位出现两次最大值。pH=3 时, ζ 电位=

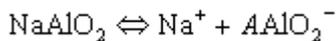
+183mV; pH=12 时,  $\zeta$  电位 = -70.4mV。对应于  $\zeta$  电位最大值时, 料浆粘度最低。而且在酸性介质中料浆粘度更低。

原因:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为水溶性两性氧化物, 在酸性介质中例如加入  $\text{HCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈碱性, 其反应如下:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  在酸性介质中生成  $\text{AlCl}_2^+$ 、 $\text{AlCl}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒优先吸附含铝的  $\text{AlCl}_2^+$  和  $\text{AlCl}^+$  离子, 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成为一个带正电的胶粒, 然后吸附  $\text{OH}^-$  而形成一个庞大的胶团如图 3 (a) 示。当 pH 较低时, 即  $\text{HCl}$  浓度增加, 液体中  $\text{Cl}^-$  增多而逐渐进入吸附层取代  $\text{OH}^-$ 。由于  $\text{Cl}^-$  的水化能力比  $\text{OH}^-$  强,  $\text{Cl}^-$  水化膜厚, 因此  $\text{Cl}^-$  进入吸附层的个数减少而留在扩散层的数量增加, 致使胶粒正电荷升高和扩散层增厚, 结果导致胶粒  $\zeta$  电位升高。料浆粘度降低。如果介质 pH 再降低, 由于大量  $\text{Cl}^-$  压入吸附层, 致使胶粒正电荷降低和扩散层变薄,  $\zeta$  电位随之下降。料浆粘度升高。

在碱性介质中例如加入  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈酸性, 其反应如下:



这时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶料优先吸附  $\text{AlO}_2^-$ , 使胶粒带负电, 然后吸附  $\text{Na}^+$  形成一个胶团, 这个胶团同样随介质 pH 变化而有  $\zeta$  电位的升高或降低, 导致料浆粘度的降低和增高。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷生产中应用此原理来调节  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆的 pH 值, 使之悬浮或聚沉。

3. 图 2 为 ABC 三元系统相图。(1) 说明化合物 D1、D2 和 D3 的性质; (2) 划分副三

角形，判断各三元无变量点 E、F、G、H、I 的性质，并写出相平衡方程；（3）用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向，并判断各界线性质；（4）写出组成为 M 熔体的析晶过程相平衡表达式，并计算液相组成点刚达到结晶结束点时所存在的各相的百分含量（用线段表示）；（5）请画出 AB、BC、AC 二元系统相图，并注明各相区。（18 分）

【解】1) D1 为不一致熔融二元化合物，

D2 为一致熔融二元化合物

D3 为不一致熔融三元化合物（3 分）

2) 如图划分副三角形，可得：

E 为低共熔点， $LE \rightleftharpoons A + D3 + C$

F 为低共熔点， $LF \rightleftharpoons A + D3 + D1$

G 为低共熔点， $LG \rightleftharpoons B + D3 + D1$

H 为单转熔点， $LH + D2 \rightleftharpoons D3 + B$

I 为单转熔点， $LI + C \rightleftharpoons D2 + D3$  （5 分）

3) DABC 边上及各界线上的温降方向如图所示，其中 EI 和 Se1 为转熔线，有：

EI:  $LEI + C \rightleftharpoons D3$

Se1:  $LE + A \rightleftharpoons D1$  （2 分）

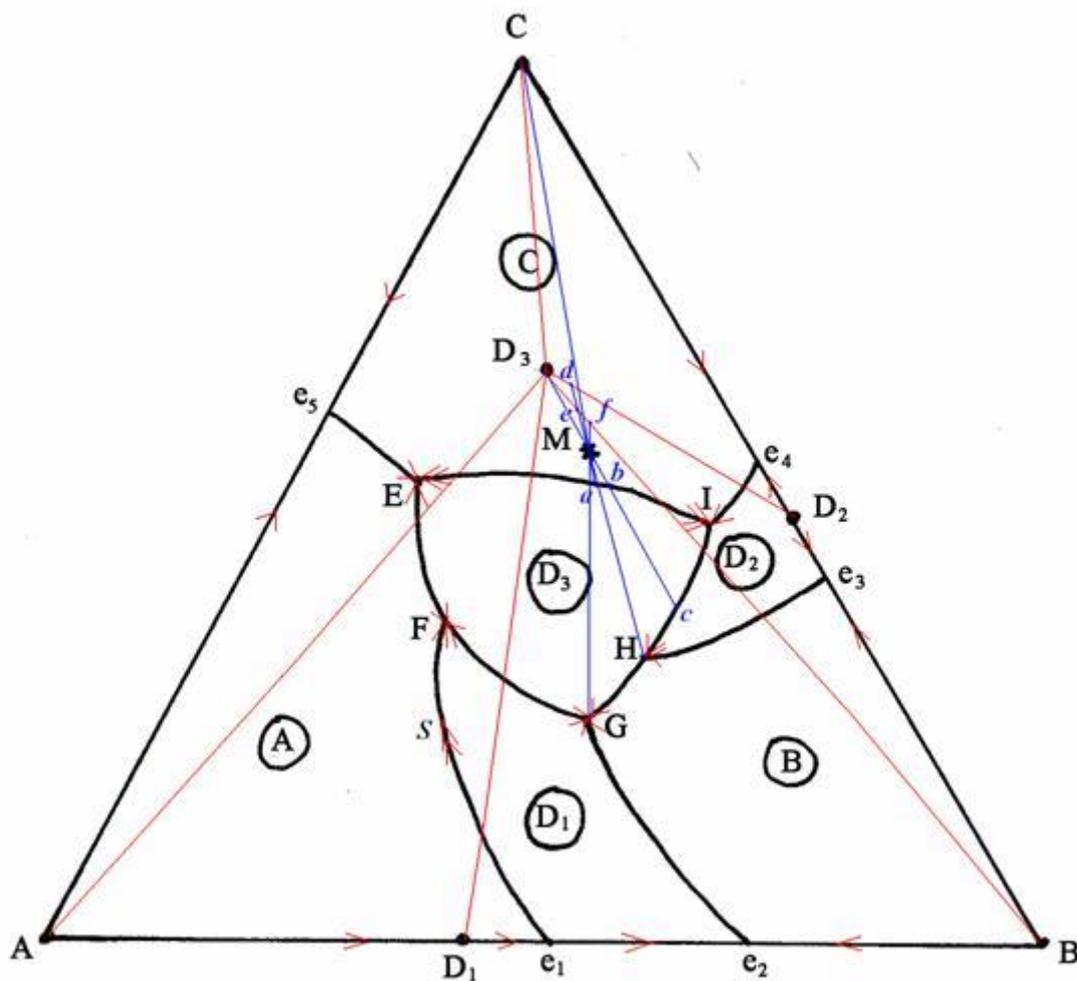
4) M 熔体的结晶路线如图所示，析晶过程相平衡表达式为：（3 分）

当液相组成点刚达到结晶结束点 G 时，有：

$$\text{液相量}\% = \frac{f_M}{f_G} \times 100\%$$

$$\text{固相 D3 量\%} = \frac{GM}{fG} \times \frac{fB}{D_3B} \times 100\%$$

$$\text{固相 B 量\%} = \frac{GM}{fG} \times \frac{fD_3}{D_3B} \times 100\% \quad (2 \text{分})$$



答案四

一、名词解释（本题 30 分，每小题 3 分）

1. 结构水

【解】以 OH<sup>-</sup>离子形式占据存在于矿物结构中正常晶格结点位置的水，于较高温度（400~600℃）下才可脱去，脱去时矿物结构被破坏。（3分）

2. 压电效应

【解】某些材料在电场变化时，尺寸也随之变化，而尺寸变化也可形成电场的效应。（3分）

3. 弗仑克尔缺陷

【解】正常格点上的质点进入晶格间隙位置，同时原格点上留下空位时所形成的一种热缺陷。（3分）

4. 硼反常现象

【解】由于  $B_3+$  配位数改变而引起玻璃性能曲线上出现转折的现象。（3分）

5. 非均态核化

【解】在异相界面进行的成核过程（异相界面：表面、容器壁、气泡、杂质及晶核剂表面等）。（3分）

6.  $T_g$  转变温度

【解】相当于  $10^{12}Pa \cdot s$  粘度时的温度，是消除玻璃中应力的上限温度，也是玻璃折射率、比热、热膨胀系数等发生突变的温度。（3分）

7. 弛豫表面

【解】垂直于表面方向的晶格常数不同于晶体内部的表面。（3分）

8. 触变性

【解】泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间的中间状态，即泥浆静止不动时似凝固体；一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动性；如再静止又重新凝固的性质。（3分）

9. 矿化剂

【解】能促进或控制结晶化合物的形成或反应并有利于烧结和改善制品性能的少量添加物。(3分)

10. 不一致熔融化合物

【解】也称异成分熔融化合物或不稳定化合物，即化合物加热到一定温度后会分解成液相和另外一种固相，其组成与原来化合物组成不同。(3分)

二、填空(本题 20 分，每小题 2 分)

1. 若将离子晶体中的质点视为球体，则等径球的最紧密堆积方式有 面心立方 和 六方 两种，这两种堆积方式中都存在空隙，它们的空间利用率都为 74.05%。(2分)

2. 在闪锌矿(立方 ZnS)结构中，S<sup>2-</sup>作 面心立方 密堆积，Zn<sup>2+</sup>填充  $\frac{1}{2}$  的四面体空隙，Zn<sup>2+</sup>的配位数为 4，S<sup>2-</sup>的配位数为 4，单位晶胞内含有 4 个分子。(2分)

3. 硅酸盐晶体 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> 的结构式为 Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>[AlSi<sub>5</sub>O<sub>18</sub>]，属于 六节环 结构。(2分)

4. 对某 MO 晶体的空位形成能为 4eV，则该晶体在 1600℃时的空位浓度为  $4.2 \times 10^{-6}$ 。(2分)

5. 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中掺杂少量 NiO 生成黄宝石，经分析认为是形成置换型固溶体，则缺陷反应方程为  $2NiO \xrightarrow{Al_2O_3} 2Ni'_{Al} + 2O_o + V_o''$ ，固溶体分子式为 Al<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub>。(2分)

6. 将以下物质形成玻璃的难易程度排列一次序(由易至难用编号排列) (2) (1) (5) (3) (6) (4)。

- |  |              |             |
|--|--------------|-------------|
| (1) 50%GeO <sub>2</sub> +50%SiO <sub>2</sub> | 熔体           | 100℃/min 冷却 |
| (2) 50%GeO <sub>2</sub> +50%SiO <sub>2</sub> | 气化到一个 0℃的薄板上 |             |
| (3) Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>      | 熔体           | 100℃/min 冷却 |
| (4) ZnCl <sub>2</sub>                        | 熔体           | 100℃/min 冷却 |

(5)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

熔体

$100^\circ\text{C}/\text{min}$  冷却

(6)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

熔体

$100^\circ\text{C}/\text{min}$  冷却 (2分)

7. 一种玻璃的摩尔组成为  $10\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{mol}\% \text{SiO}_2$ , 则四个基本结构参数分别为  $Z=4$ ,  $R=3$ ,  $X=2$ ,  $Y=2$ 。(2分)

8. 真空中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷片的表面张力为  $0.90\text{N}/\text{m}$ , 液态铁的表面张力为  $1.72\text{N}/\text{m}$ , 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —液态铁的界面张力为  $2.30\text{N}/\text{m}$ , 则接触角为  $144.5^\circ$ 。液态铁能否润湿  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷片? 不能。(2分)

9.  $\text{PbZrO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  均属于 钙钛矿 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 型结构, 其中  $\text{Zr}^{4+}$  离子半径为  $0.079\text{nm}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径为  $0.068\text{nm}$ , 它们之间能形成完全置换型固溶体, 原因是 结构类型相同, 半径相差:  $(0.079-0.068)/0.079=13.92\% < 15\%$ 。(2分)

10. 为了获得稳定致密的硅砖制品, 希望硅砖中含有尽可能多的 鳞石英, 而 方石英 越少越好。(2分)

### 三、选择 (每小题 2 分, 共 20 分)

1. 某离子化合物的正、负离子半径在  $r^+/r^- = 0.573$ , 则正离子的配位数为

- A. 3                      B. 4                      C. 6                      D. 8

2. 下列硅酸盐矿物, 属于链状结构的是

- A. 叶腊石  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$                       B. 镁橄榄石  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$   
C. 顽火辉石  $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$                                       D. 绿宝石  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

3. 下列四种说法哪个正确

- A. a—方石英和 b—石英结构中均有一对称面  
B. a—鳞石英结构中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角为  $150^\circ$

C. a-石英结构中 Si—O—Si 键角为  $180^\circ$

D. a-磷石英结构中有对称面

4. 硅酸盐物体中同时存在许多聚合程度不等负离子团，其种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度而变。当温度不变时，熔体中碱性氧化物含量增加，O/Si 比值增大，这时熔体中

A. 高聚体数量增多

B. 高聚体数量减少

C. 高聚体数量多于低聚体数量

D. 高聚体数量少于低聚体数量

5. 在简单的二元碱金属硅酸盐熔体  $R_2O-SiO_2$  中，正离子  $R^+$  的含量对熔体的粘度颇具影响，当  $R_2O$  含量低即 O/Si 比值较小时，降低粘度的次序为  $Li^+ > Na^+ > K^+$  这是因为

A.  $[SiO_4]$  连接方式已接近岛状，四面体基本上靠 R—O 键力相连

B. 因  $r_{Li^+} < r_{Na^+} < r_{K^+}$ , Li—O 键力最强

C.  $Li^+$  的积聚作用最大，即吸引  $[SiO_4]$  中  $O_2^-$  来包围自己的能力最强

D.  $[SiO_4]$  间的键力是粘度的主要表征， $R^+$  半径愈小，对  $[SiO_4]$  间的 Si—O 键削弱能力愈强。

6. 不能单独形成玻璃，但能改变网络结构，处于网络外的氧化物（网络修饰体），其单键强度为

A.  $<250$  kJ/mol

B.  $<225$  kJ/mol

C.  $<205$  kJ/mol

D.  $<335$  kJ/mol

7. 被同价阳离子所饱和的粘土，其  $\zeta$  电位随阳离子半径的减少而

A. 降低

B. 不变

C. 升高

D. 改变符号

8. 粘土的很多性能与吸附阳离子种类有关，当吸附下列不同阳离子后性能的变化规律以箭头表示（小@大）的是

H<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>

- |           |           |
|-----------|-----------|
| A. 泥浆的流动性 | B. 泥浆的触变性 |
| C. 泥浆的滤水性 | D. 泥团的可塑性 |

9. 粘土颗粒周围吸附着定向排列的水分子层和水化阳离子，这部分水称为

- |         |          |
|---------|----------|
| A. 结构水  | B. 牢固结合水 |
| C. 松结合水 | D. 自由水   |

10. 刚玉（ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）结构中，所有 O<sup>2-</sup>作近似六方密堆积，Al<sup>3+</sup>填充

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| A. $\frac{1}{2}$ 四面体空隙 | B. $\frac{2}{3}$ 四面体空隙 |
| C. $\frac{1}{2}$ 八面体空隙 | D. $\frac{2}{3}$ 八面体空隙 |

#### 四、计算与问答（共 30 分）

1. （10 分）MgO 具有 NaCl 结构，根据 O<sup>2-</sup>半径为 0.140 nm，Mg<sup>2+</sup>半径为 0.072nm，原子量：Mg 为 24.3，O 为 16.0

- 1) 计算球状离子所占据的空间分数（即空间利用率）；
- 2) 计算 MgO 晶体的密度。

【解】 1) MgO 属 NaCl 结构，为面心立方密堆积，每个单位晶胞有 4 个 MgO 分子，则：

$$VMgO = 4 \times \frac{4}{3} \pi (r_{Mg^{2+}}^3 + r_{O^{2-}}^3) = 0.0522 \text{ nm}^3$$

又∵  $Mg^{2+}$  与  $O^{2-}$  在面心立方单位晶胞的棱边上接触

$$\therefore a = 2 (r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}) = 2(0.072 + 0.140) = 0.424 \text{ nm}$$

空间利用率 =

$$VMgO/a^3 = \frac{\text{晶胞中MgO分子所占体积}}{\text{单位晶胞体积}} = 0.0522/0.424^3 = 0.685 = 68.5\%$$

$$\rho = \frac{n \cdot M_{MgO}}{a^3} = \frac{\text{单位晶胞质量}}{\text{单位晶胞体积}}$$

$$2) = \frac{4 \times (24.3 + 16.0)}{6.023 \times 10^{23} \times (4.24 \times 10^{-8})^3} = 3.51 \text{ g/cm}^3$$

2. (5分) 玻璃与金属封接, 为什么要预先在金属表面作氧化处理, 其作用如何?

【解】降低金属—玻璃界面能, 促进玻璃熔体在金属表面的润湿, 增加玻璃与金属的粘附力, 提高封接强度。

3. (15分) 如图为 ABC 三元系统相图。1) 说明化合物 D1、D2 和 D3 的性质; 2) 划分副三角形, 判断各三元无变量点 E、F、G、H、I 的性质, 并写出相平衡方程; 3) 用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向, 并判断各界线性质的; 4) 写出组成为 M 熔体的析晶过程相平衡表达式, 并计算液相组成点刚达到结晶结束点时所存在的各相的百分含量 (用线段表示)

【解】1) D1 为不一致熔融二元化合物,

D2 为一致熔融二元化合物

D3 为不一致熔融三元化合物 (3分)

2) 如图划分副三角形, 可得:

E 为低共熔点,  $LE \rightleftharpoons A + D_3 + C$

F 为低共熔点,  $LF \rightleftharpoons A + D_3 + D_1$

G 为低共熔点,  $LG \rightleftharpoons B + D_3 + D_1$

H 为单转熔点,  $LH + D_2 \rightleftharpoons D_3 + B$

I 为单转熔点,  $LI + C \rightleftharpoons D_2 + D_3$  (5分)

3) DABC 边上及各界线上的温降方向如图所示, 其中 EI 和 Se1 为转熔线, 有:

EI:  $LEI + C \rightleftharpoons D_3$       Se1:  $LE + A \rightleftharpoons D_1$  (2分)

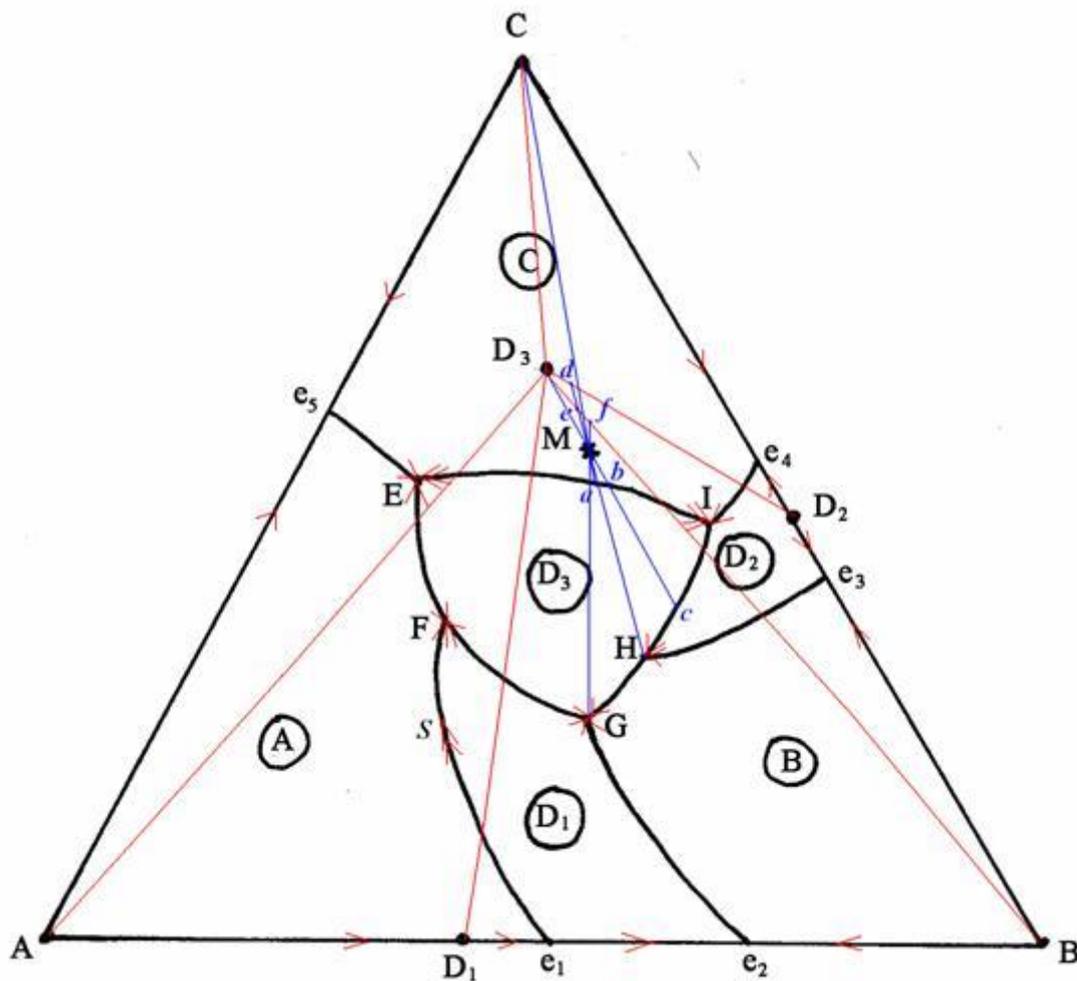
4) M 熔体的结晶路线如图所示, 析晶过程相平衡表达式为: (3分)

当液相组成点刚达到结晶结束点 G 时, 有:

$$\text{液相量}\% = \frac{fM}{fG} \times 100\%$$

$$\text{固相 } D_3 \text{ 量}\% = \frac{GM}{fG} \times \frac{fB}{D_3B} \times 100\%$$

$$\text{固相 } B \text{ 量}\% = \frac{GM}{fG} \times \frac{fD_3}{D_3B} \times 100\% \quad (2分)$$



答案五

一、名词解释（每小题 3 分，共 24 分）

1. 结构水

【解】以 OH<sup>-</sup> 离子形式占据存在于矿物结构中正常晶格结点位置的水，于较高温度（400~600℃）下才可脱去，脱去时矿物结构被破坏。（3 分）

2. 铁电效应

【解】外电场作用下电畴取向一致，电场消失后仍然保持着净极化的现象为铁电效应。

3. 弗仑克尔缺陷

【解】正常格点上的质点进入晶格间隙位置，同时在原格点上留下空位时所形成的一种热缺陷。（3分）

4. 硼反常现象

【解】由于 B3+配位数改变而引起玻璃性能曲线上出现转折的现象。（3分）

5. Tg 转变温度

【解】相当于 10<sup>12</sup>Pa·s 粘度时的温度，是消除玻璃中应力的上限温度，也是玻璃折射率、比热、热膨胀系数等发生突变的温度。（3分）

6. 弛豫表面

【解】垂直于表面方向的晶格常数不同于晶体内部的表面。（3分）

7. 触变性

【解】泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间的中间状态，即泥浆静止不动时似凝固体；一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动性；如再静止又重新凝固的性质。（3分）

8. 矿化剂

【解】能促进或控制结晶化合物的形成或反应并有利于烧结和改善制品性能的少量添加物。（3分）

二、填空（每小题 2 分，共 16 分）

1. 若将离子晶体中的质点视为球体，则等径球的最紧密堆积方式有 面心立方 和 六方 两种，这两种堆积方式中都存在空隙，它们的空间利用率都为 74.05% 。（2分）

2. 在闪锌矿（立方 ZnS）结构中，S<sup>2-</sup>作 面心立方 密堆积，Zn<sup>2+</sup>填充  $\frac{1}{2}$  的四面体空

隙， $Zn^{2+}$ 的配位数为 4， $S^{2-}$ 的配位数为 4，单位晶胞内含有 4 个分子。（2分）

3. 硅酸盐晶体  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  的结构式为  $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ ，属于 六节环结构。（2分）

4. 在  $Al_2O_3$  中掺杂少量  $NiO$  生成黄宝石，经分析认为是形成置换型固溶体，则缺陷反应方程为  $2NiO \xrightarrow{Al_2O_3} 2Ni'_{Al} + 2O_o + V_o''$ ，固溶体分子式为  $Al_{2-x}Ni_xO_{3-x/2}$ 。（2分）

5. 将以下物质形成玻璃的难易程度排列一次序（由易至难用编号排列）（2）（1）（5）（3）（6）（4）。（2分）

- |  |                        |                      |
|--|------------------------|----------------------|
| (1) $50\%GeO_2 + 50\%SiO_2$            | 熔体                     | $100^\circ C/min$ 冷却 |
| (2) $50\%GeO_2 + 50\%SiO_2$            | 气化到一个 $0^\circ C$ 的薄板上 |                      |
| (3) $Na_2O \cdot 2SiO_2$               | 熔体                     | $100^\circ C/min$ 冷却 |
| (4) $ZnCl_2$                           | 熔体                     | $100^\circ C/min$ 冷却 |
| (5) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | 熔体                     | $100^\circ C/min$ 冷却 |
| (6) $Na_2O \cdot SiO_2$                | 熔体                     | $100^\circ C/min$ 冷却 |

6. 一种玻璃的摩尔组成为  $10mol\%Na_2O \cdot 20mol\%Al_2O_3 \cdot 70mol\%SiO_2$ ，则四个基本结构参数分别为  $Z=4$ ， $R=3$ ， $X=2$ ， $Y=2$ 。（2分）

7. 真空中， $Al_2O_3$  瓷片的表面张力为  $0.90N/m$ ，液态铁的表面张力为  $1.72 N/m$ ，而  $Al_2O_3$ —液态铁的界面张力为  $2.30 N/m$ ，则接触角为  $144.5^\circ$ 。液态铁能否润湿  $Al_2O_3$  瓷片？不能。（2分）

8. 为了获得稳定致密的硅砖制品，希望硅砖中含有尽可能多的 鳞石英，而 方石英 越少越好。（2分）

### 三、选择（每小题 2 分，共 20 分）

1. 某离子化合物的正、负离子半径在  $r^+/r^- = 0.573$ ，则正离子配位数为

A. 3                      B. 4                      C. 6                      D. 8

2. 下列硅酸盐矿物，属于链状结构的是

- A. 叶腊石  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$                       B. 镁橄榄石  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$   
 C. 顽火辉石  $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$                       D. 绿宝石  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

3. 下列四种说法哪个正确

- A. a-方石英和 b-石英结构中均有一对称面  
 B. a-鳞石英结构中 Si-O-Si 键角为  $150^\circ$   
 C. a-石英结构中 Si-O-Si 键角为  $180^\circ$   
 D. a-鳞石英结构中有对称面

4. 硅酸盐物体中同时存在许多聚合程度不等负离子团，其种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度而变。当温度不变时，熔体中碱性氧化物含量增加，O/Si 比值增大，这时熔体中

- A. 高聚体数量增多                      B. 高聚体数量减少  
 C. 高聚体数量多于低聚体数量                      D. 高聚体数量少于低聚体数量

5. 在简单的二元碱金属硅酸盐熔体  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  中，正离子  $\text{R}^+$  的含量对熔体的粘度颇具影响，当  $\text{R}_2\text{O}$  含量低即 O/Si 比值较小时，降低粘度的次序为  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  这是因为

- A.  $[\text{SiO}_4]$  连接方式已接近岛状，四面体基本上靠 R-O 键力相连  
 B. 因  $r_{\text{Li}^+} < r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+}$ , Li-O 键力最强  
 C.  $\text{Li}^+$  的积聚作用最大，即吸引  $[\text{SiO}_4]$  中  $\text{O}^{2-}$  来包围自己的能力最强  
 D.  $[\text{SiO}_4]$  间的键力是粘度的主要表征， $\text{R}^+$  半径愈小，对  $[\text{SiO}_4]$  间的 Si-O 键削弱能



A.  $\frac{dG}{dt} = -D \frac{dc}{dx} ds$

B.  $J = -D \frac{dc}{dx}$

C.  $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$

D.  $\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{d^2c}{dx^2}$

四、计算与问答（共 40 分）

1. （10 分）MgO 熔点  $T_M = 2800^\circ\text{C}$ ，空位形成能  $E = 6\text{eV}$ 。欲使  $\text{Mg}^{2+}$  在 MgO 中的扩散直至 MgO 的熔点都是非本征扩散，要求 MgO 中三价杂质离子有什么样的浓度？

【解】 $\text{Mg}^{2+}$  在 MgO 晶体中以空位机构扩散，MgO 中肖特基空位浓度：

$$[V_{\text{Mg}}^{\bullet}] = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

式中 E 为空位生成能，已知  $E = 6\text{eV}$ ；

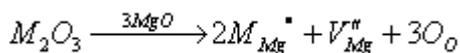
MgO 的熔点  $T_M = 2800^\circ\text{C} = 3073\text{k}$ 。

故当 MgO 加温至靠近熔点 ( $T_M = 3073\text{k}$ ) 时肖特基空位浓度为：

$$[V_{\text{Mg}}^{\bullet}] = \exp\left\{-\frac{6 \times 1.602 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 3073}\right\} = 1.197 \times 10^{-5} \quad (5 \text{分})$$

因空位扩散机构的扩散系数  $\frac{D_{\text{Mg}^{2+}}}{\text{MgO}} \propto [V_{\text{Mg}}^{\bullet}]$ ，所以欲使  $\text{Mg}^{2+}$  在 MgO 中的扩散直至 MgO 的熔点均是非本征扩散，应使  $\text{M}^{3+}$  离子产生的  $[V_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{非}}$  应大于热缺陷空位  $[V_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{热}} = 1.197 \times 10^{-5}$ 。

$\text{M}^{3+}$  离子进入 MgO 晶格，将发生以下缺陷反应：



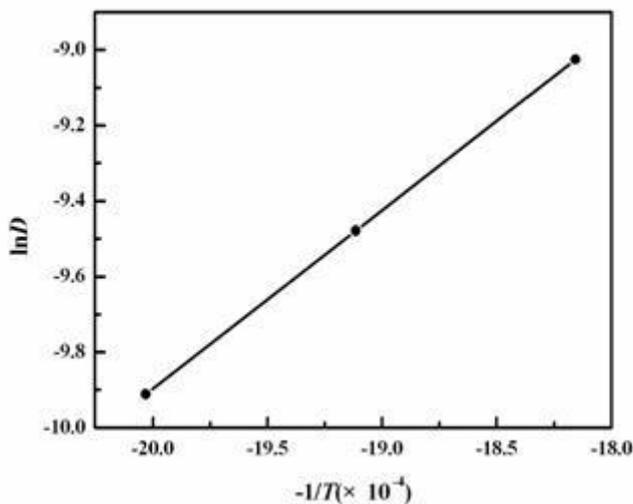
因此，杂质离子  $M^{3+}$  的浓度应大于两倍的热缺陷空位浓度：

$$[M^{3+}] = 2[V_{Mg}^{''}]_{热} > 2[V_{Mg}^{''}]_{本} = 2 \times 1.197 \times 10^{-5} = 2.394 \times 10^{-5} \quad (5 \text{ 分})$$

2. (10分) 实验测得不同温度下碳在钛中的扩散系数分别为  $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $736^\circ\text{C}$ )、 $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $782^\circ\text{C}$ )、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $835^\circ\text{C}$ )。(1) 请判断该实验结果是否符合公式  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ？(2) 若符合，请计算扩散活化能  $Q$  是多少？(3) 求  $500^\circ\text{C}$  时碳在钛中的扩散系数。

【解】(1) 由  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ，两边同时取对数，带入题中数据作  $\ln D \sim -1/T$  图成直线，则：符合  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  关系。(4分)

$T/\text{K}$	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$	$-1/T$	$\ln D$
1009	$2 \times 10^{-9}$	$-9.9108 \times 10^{-4}$	-20.0301
1055	$5 \times 10^{-9}$	$-9.4786 \times 10^{-4}$	-19.1138
1108	$1.3 \times 10^{-8}$	$-9.0252 \times 10^{-4}$	-18.1583



(2)  $Q = 175.738 \text{ kJ/mol}$  或  $Q = 176.291 \text{ kJ/mol}$  (3分)

(3)  $D = D_0 \exp(-Q/RT) = 3.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  (3分)

3. (10分) 由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉反应生成莫来石的过程是由扩散控制的反应, 符合杨德方程, 如果活化能为  $209\text{kJ/mol}$ , 反应在  $1400^\circ\text{C}$  进行 1 小时, 只完成 10%, 那么  $1600^\circ\text{C}$  进行 3 小时反应将完成多少? 为加快反应进程可采取哪些有效措施?

【解】根据杨德方程:  $[1 - \sqrt[3]{1 - G}]^2 = K_p t = k_0 t \exp(-\frac{Q}{RT})$

$$Q = 209000\text{J/mol}$$

$$T_1 = 1400 + 273 = 1673\text{K} \quad T_2 = 1600 + 273 = 1873\text{K}$$

$t = 1\text{h}$  时  $G = 0.1$ , 则:

$$[1 - \sqrt[3]{1 - 0.1}]^2 = k_0 t \exp(-\frac{Q}{RT}) = k_0 \times 1 \times \exp(-\frac{209000}{8.314 \times 1673})$$

$$\text{得: } k_0 = 3995.474\text{h}^{-1}$$

$$\text{那么: } [1 - \sqrt[3]{1 - G}]^2 = 3995.474 \exp(-\frac{209000}{8.314 \times 1873}) \times 3, \text{ 得: } G = 34.902\% \quad (5 \text{分})$$

为加快反应进程可采取以下措施: (5分)

- (1) 减小原料颗粒粒径并提高物料均匀度;
- (2) 提高反应温度和压力;
- (3) 加入矿化剂;
- (4) 利用  $\text{SiO}_2$  的多晶转变

4. (10分) 如下图所示, 某种陶瓷制品以长石  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  和高岭石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  配料。观察烧成制品的显微结构, 发现由莫来石  $\text{A}_3\text{S}_2$  晶体和玻璃相组成。问: (1) 瓷坯的配料中, 长石与高岭石各为若干? (2) 瓷体结构中, 莫来石晶体和玻璃相的

量各多少？

【解】根据题意，可知配料点为 12 点，则

$$(1) \text{ 瓷坯的配料中, 长石}\% = 9/29 \times 100\% = 31.04\%$$

$$\text{偏高岭}\% = 20/29 \times 100\% = 68.96\%$$

$$\text{偏高岭 AS}_2\text{/高岭石 AS}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} = 86.05\%$$

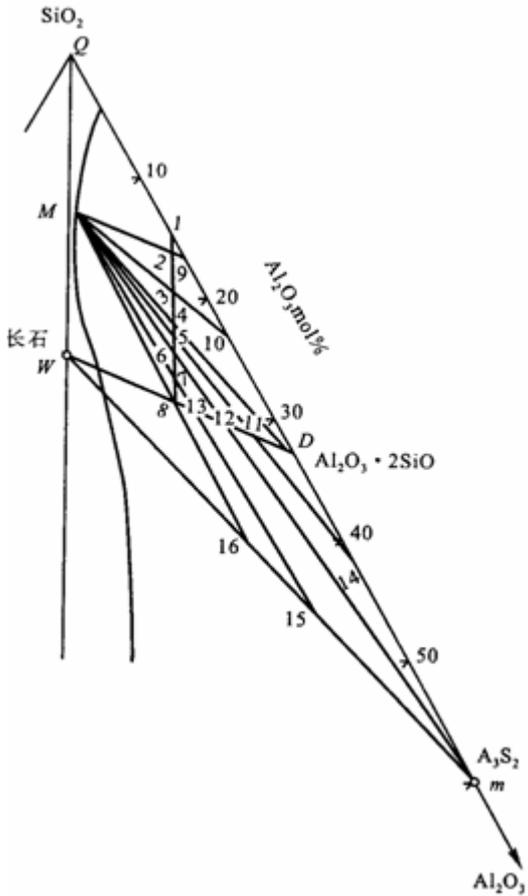
$$\text{则: 高岭石 AS}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\% = 68.96/86.05 = 80.14\%$$

$$\text{长石}\% = 100\% - 80.14\% = 19.86\%$$

(2) 瓷体结构中，

$$\text{莫来石晶体}\% = 30/81 \times 100\% = 37.04\%$$

$$\text{液相}\% = \text{玻璃相}\% = 51/81 \times 100\% = 62.96\%$$



答案六

1. 名词解释（每小题 3 分，共 30 分）

(1) 反同形体；

解：正负离子个数及位置颠倒的结构。

(2) 类质同晶；

解：化学组成相似或相近的物质，在相同热力学条件下，形成的晶体具有相同的结构。

(3) 硼反常现象；

解：由于 B<sup>3+</sup>配位数改变而导致玻璃性能曲线上出现转折的现象。

(4) 弛豫表面；

解：固体表面原子相对于正常位置发生上、下位移而导致表面层之间垂直间距与体内原子层间距相比有膨胀或压缩的现象。

(5) 螺位错；

解：晶体在外切应力的作用下生产的位错，其位错线与原子滑移方向平行。

(6) 置换型固溶体；

解：外来组元进入晶体结构，占据基质晶体质点位置，仍保持一个晶相。

(7) 非均态核化；

解：由表面、界面、杂质或晶核剂等外界因素控制的成核过程。

(8) 二级相变；

解：相变时化学位及其一阶偏导数相等，而二阶偏导数不相等的相变。

(9) 矿化剂；

解：能加速结晶产物形成或控制反应过程的少量添加物。

(10) 二次再结晶

解：当正常的晶粒长大停止后，若坯体中存在少量边数较多、晶界曲率较大、能量较高的大晶粒，它们有可能以这些大晶粒为晶核，使晶界越过杂质或气孔而异常长大

2. (20分) 简述晶体中结合键的类型和特点，并举例说明它们对材料结构和性能的影响。

解：按照结合力性质的不同，晶体中的键分为强键力（主价键或化学键）和弱键力（次价键或物理键）。化学键包括离子键（ionic bond），共价键（covalent bond）和金属键（metallic bond）。物理键包括范德华键（Van der Waals bond）和氢键（hydrogen bond），由此可把晶体分成5种典型的类型：离子晶体、共价晶体（原子晶体）、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。

### (1) 离子键

离子键是正、负离子依靠静电库仑力而产生的键合。质点之间主要依靠静电库仑力而结合的晶体称为离子晶体。典型的离子晶体是元素周期表中第 I 族碱金属元素和第 VII 族卤族元素结合成的晶体，如 NaCl, CsCl 等。

离子键的特点是没有方向性和饱和性。由于离子的电荷分布是球形对称，因此在各方向上都可以和相反电荷的离子相吸引，且一个离子可以同时和几个异号离子相结合。离子键的结合力很大，故离子晶体的结构非常稳定。反映在宏观性质上，晶体的熔点高，硬度大，热膨胀系数小。离子晶体如果发生相对移动，将失去电平衡，使离子键遭到破坏，故离子晶体是脆性的。离子键中很难产生可以自由运动的电子，则离子晶体都是好的绝缘体。大多数离子晶体对可见光是透明的，在远红外区有一特征吸收峰（红外光谱特征）。

### (2) 共价键

共价键是原子之间通过共用电子对或通过电子云重叠而产生的键合。靠共价键结合的晶体称为共价晶体或原子晶体。元素周期表中第 IV 族元素 C（金刚石），Si, Ge, Sn（灰锡）等的晶体是典型的共价晶体，它们属金刚石结构。

共价键的特点是具有方向性和饱和性。通常两个相邻原子只能共用一对电子。一个原子的共价键数，即与它共价结合的原子数，最多只能等于  $8-n$ （ $n$  表示这个原子最外层的电子数），所以共价键具有明显的饱和性。在共价晶体中，原子以一定的角度相邻接，各键之间有确定的方位，故共价键有着强烈的方向性。

共价键的结合力很大，所以原子晶体具有强度高、熔点高，硬度大等性质。在外力作用下，原子发生相对位移时，键将遭到破坏，故脆性也大。各种原子晶体之间性能差别很大，例如，熔点方面，C（金刚石）为  $3007^{\circ}\text{C}$ ，Si 为  $1420^{\circ}\text{C}$ ，Ge 为  $936^{\circ}\text{C}$ 。导电性方面，金刚石是一种良好的绝缘体，而 Si 和 Ge 却只有在极低温度下才是绝缘体，其电阻率随温度升高迅速下降，是典型的半导体材料。

### (3) 金属键

金属键是元素失去最外层电子（价电子）后变成带正电的离子和自由电子组成的电子云之

间的静电库仑力而产生的结合。靠金属键结合的晶体称为金属晶体。

金属键的实质是没有方向性和饱和性的共价键。周期表中第 I 族，第 II 族元素及过渡元素的晶体是典型的金属晶体。它们的最外层电子一般为 1~2 个，组成晶体时每个原子的最外层电子都不再属于某个原子，而为所有原子所共有，因此可以认为在结合成金属晶体时，失去了最外层电子的正离子“沉浸”在由价电子组成的电子云中，结合力主要是正离子和电子云之间的静电库仑力，对晶体结构没有特殊的要求，只要求排列最紧密，这样势能最低，结合最稳定。

金属晶体的结构大多具有高对称性，利用金属键可解释金属所具有的各种特性：① 金属内原子面之间相对位移，金属键仍旧保持，故金属具有良好的延展性；② 在一定电位差下，自由电子可在金属中定向运动，形成电流，显示出良好的导电性；③ 随温度升高，正离子（或原子）本身振幅增大，阻碍电子通过，使电阻升高，因此金属具有正的电阻温度系数；④ 固态金属中，不仅正离子的振动可传递热能，而且电子的运动也能传递热能，故比非金属具有更好的导热性；⑤ 金属中的自由电子可吸收可见光的能量，被激发、跃迁到较高能级，因此金属不透明；⑥ 当它跳回到原来能级时，将所吸收的能量重新辐射出来，使金属具有金属光泽；⑦ 金属的结合能比离子晶体和原子晶体要低一些，但过渡金属的结合能则比较大。

#### (4) 范德华键

范德华键（分子键）是通过“分子力”而产生的键合。分子力包括三种力：葛生力（Keesen force）——极性分子之间由极性分子中的固有电偶极矩产生的力，也称定向力（orientation force）；德拜力（Debye force）——极性分子和非极性分子之间由感应（诱导）电偶极矩产生的力，也称诱导力（induction force）；伦敦力（London force）——非极性分子之间由瞬时电偶极矩产生的力，也称色散力（dispersion force）。分子力很弱，当分子力不是唯一的作用力时，它们可以忽略不计。

靠范德华键结合的晶体称为分子晶体。分子晶体分极性和非极性两大类。惰性元素在低温下所形成的晶体是典型的非极性分子晶体，它们是透明的绝缘体，熔点极低，Ne, Ar, Kr, Xe 晶体的熔点分别为  $-249^{\circ}\text{C}$ ， $-189^{\circ}\text{C}$ ， $-156^{\circ}\text{C}$ ， $-112^{\circ}\text{C}$ 。HCl, H<sub>2</sub>S 等在低温下形成的晶体属于极性分子晶体。金属与合金中这种键不多，而聚合物通常链内是共价键，而链与链之间是范德华键。

由于分子晶体的结合力很小，在外力作用下，易产生滑动并造成很大变形。所以分子晶体熔点很低，硬度也很低。

### (5) 氢键

氢键是指氢原子同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子（O，F，N 等）相结合所形成的键。氢键是一种特殊形式的物理键，也具有饱和性。冰（H<sub>2</sub>O）是一种氢键晶体，铁电材料磷酸二氢钾（KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）亦具有氢键结合。

3. （20 分）无机材料学科是一门研究无机材料合成与制备、组成与结构、性能及使用效能四者之间相互关系与制约规律的学科，其相互关系可用图 1 的四面体表示，叙述你对图中四要素之间相互关系的理解。

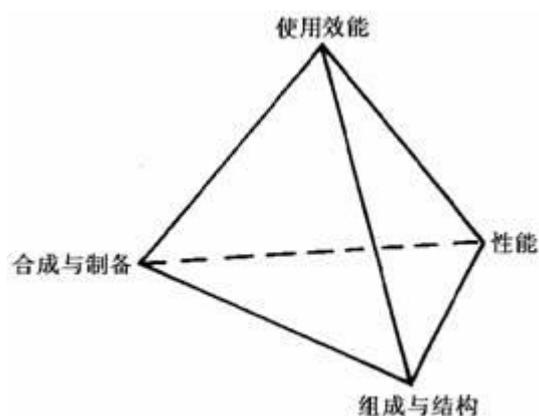


图 1

解：无机材料的科学方面偏重于研究无机材料的合成与制备、组成与结构、性能及使用效能各组成元本身及其相互间关系的规律；工程方面则着重于研究如何利用这些规律性的研究成果以新的或更有效的方式开发并生产出材料，提高材料的使用效能，以满足社会的需要；同时还应包括材料制备与表征所需的仪器、设备的设计与制造。在无机材料学科发展中，科学与工程彼此密切结合，构成一个学科整体。

合成主要指促使原子、分子结合而构成材料的化学与物理过程，其研究内容既包括有关寻找新合成方法的科学问题，也包括以适用的数量和形态合成材料的技术问题；既包括新材料的合成，也应包括已有材料的新合成方法（如溶胶—凝胶法）及其新形态（如纤维、薄膜）的合

成；制备也研究如何控制原子与分子使之构成有用的材料，但还包括在更为宏观的尺度上或以更大的规模控制材料的结构，使之具备所需的性能和使用效能，即包括材料的加工、处理、装配和制造。则合成与制备即是将原子、分子聚合起来并最终转变为有用产品的一系列连续过程，是提高材料质量、降低生产成本和提高经济效益的关键，也是开发新材料、新器件的中心环节。在合成与制备中，基础研究与工程性研究同样重要，如对材料合成与制备的动力学过程的研究可以揭示过程的本质，为改进制备方法、建立新的制备技术提供科学依据。因此，不能把合成与制备简单地归结为工艺而忽略其基础研究的科学内涵。

组成指构成材料物质的原子、分子及其分布；除主要组成以外，杂质及对无机材料结构与性能有重要影响的微量添加物亦不能忽略。结构则指组成原子、分子在不同层次上彼此结合的形式、状态和空间分布，包括原子与电子结构、分子结构、晶体结构、相结构、晶粒结构、表面与晶界结构、缺陷结构等；在尺度上则包括纳米以下、纳米、微米、毫米及更宏观的结构层次。材料的组成与结构是材料的基本表征。它们一方面是特定的合成与制备条件的产物，另一方面又是决定材料性能与使用效能的内在因素，因而在材料科学与工程的四面体（图1）中占有独特的承前启后的地位，并起着指导性的作用。了解材料的组成与结构及它们同合成与制备之间、性能与使用效能之间的内在联系，长久以来一直是无机材料科学与工程的基本研究内容。

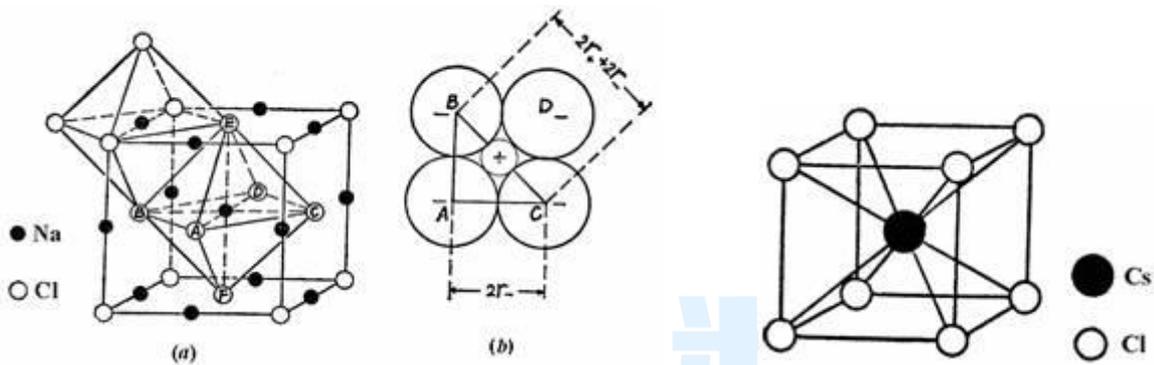
性能指材料固有的物理与化学特性，也是确定材料用途的依据。广义地说，性能是材料在一定的条件下对外部作用的反应的定量表述。例如：对外力作用的反应为力学性能，对外电场作用的反应为电学性能，对光波作用的反应为光学性能等等。

使用效能是材料以特定产品形式在使用条件下所表现的效能。它是材料的固有性能、产品设计、工程特性、使用环境和效益的综合表现，通常以寿命、效率、耐用性、可靠性、效益及成本等指标衡量。因此，使用效能的研究与工程设计及生产制造过程密切相关，不仅有宏观的工程问题，还包括复杂的材料科学问题。例如，无机结构材料部件的损毁过程和可靠性往往涉及在特定的温度、气氛、应力和疲劳环境下材料中的缺陷形成和裂纹扩展的微观机理；功能器件的一致性与可靠性是功能材料原有缺陷（原生缺陷）、器件制备过程引入的二次缺陷以及在使用条件下这些缺陷的发展和新生缺陷生成的综合结果。这些使用效能的研究需要具备基础理论素养和现代化学、物理学、数学和工程科学的知识，并依赖于先进的组成、结构和性能测试设备。材料的使用效能是材料科学与工程所追求的最终目标，而且在很大程度上代表这一学科的发展水平。

4. (20分) 何谓离子配位数? 一般地, 配位数的大小与正负离子半径的比值有关。例如, 当  $0.225 \leq r_+/r_- < 0.414$  时, 正离子的配位数为 4; 当  $0.414 \leq r_+/r_- < 0.732$  时, 正离子的配位数为 6; 当  $0.732 \leq r_+/r_- < 1$  时, 正离子的配位数为 8。其中临界值 0.225、0.414、0.732 是如何确定的? 在 AgI 中, 已知  $r_+/r_- = 0.577$ , 其正离子的配位数却为 4, 解释产生这种现象的原因。

解: 一个离子周围异号离子的数目称为离子配位数, 用 CN 来表示。

(1) CN=6 时, 正、负离子间都能彼此接触的条件是  $r_+/r_- = 0.414$ 。



NaCl 晶体中的八面体结构及其离子在平面上的排列

CsCl 晶体结构

1)  $r_+/r_- < 0.414$ , 正、负离子脱离接触, 而负离子间彼此接触, 这时负离子间斥力很大, 系统能量高, CN=6 不稳定, 配位数会降低到 CN=4, 以使系统引力、斥力达到平衡;

2)  $r_+/r_- > 0.414$  时, 正、负离子间彼此接触, 负离子间脱离接触正、负离子间引力很大, 负离子间斥力较小, 在一定程度内, 系统引力大于斥力, CN=6 稳定。

(2) CN=8 时, 正、负离子间都能彼此接触的条件是  $r_+/r_- = 0.732$ 。

1)  $r_+/r_- < 0.732$  时, CN=8 不稳定, 只能 CN=6;

2)  $r_+/r_- > 0.732$  时, CN=8 稳定。

(3) CN=4 时, 正、负离子间都能彼此接触的条件是  $r_+/r_- = 0.225$ 。

在 AgI 中, 已知  $r_+/r_- = 0.577$ , 其正离子的配位数却为 4, 属于立方 ZnS 型结构, 这是由于离子间很强的极化作用, 使离子间强烈靠近, Ag<sup>+</sup> 配位数降低, 结构类型发生变化。由于极

化使离子的电子云变形失去球形对称，相互重叠，导致键性由离子键过渡为共价键。

5. (20分) 在室温下，用 X-射线测得  $\text{PbTiO}_3$  晶体的晶胞参数如下表：

a / nm	b / nm	c / nm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
0.3899	0.3899	0.4150	90	90	90

(1) 该晶体属于哪个晶系；

(2) 已知室温下  $\text{PbTiO}_3$  的密度为  $7.978\text{g/cm}^3$ ，铅、钛、氧的原子量分别为：207.2、47.9、16.0，根据晶胞体积求算晶胞中所含的各元素离子的数目。

解：(1) 四方晶系；

$$(2) \quad n = \frac{dabcN_0}{M_{\text{PbTiO}_3}} = \frac{7.978 \times 0.3899 \times 0.3899 \times 0.415 \times 10^{-21} \times 6.023 \times 10^{23}}{207.2 + 47.9 + 16.0} = 1$$

则：单位晶胞中所含的各元素离子的数目为 1 个  $\text{Pb}^{2+}$ 、1 个  $\text{Ti}^{4+}$ 、3 个  $\text{O}^{2-}$ 。

6. (20分) 实验测得不同温度下碳在钛中的扩散系数分别为  $2 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$  ( $736^\circ\text{C}$ )、 $5 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$  ( $782^\circ\text{C}$ )、 $1.3 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$  ( $835^\circ\text{C}$ )。

(1) 请判断该实验结果是否符合公式  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ？

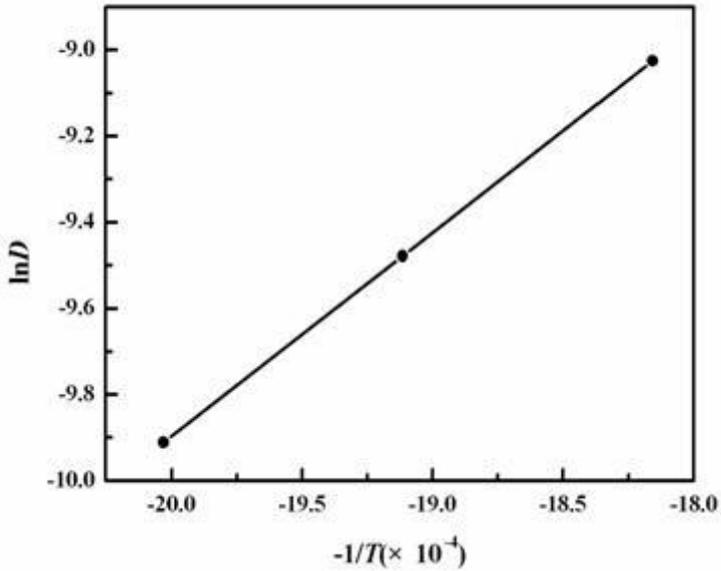
(2) 若符合，请计算扩散活化能  $Q$  是多少？

(3) 求  $500^\circ\text{C}$  时碳在钛中的扩散系数。

解：(1) 由  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ，两边同时取对数，带入题中数据作  $\ln D \sim -1/T$  图成直线，则：符合  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  关系。

T/K	D/ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$-1/T$	$\ln D$
1009	$2 \times 10^{-9}$	$-9.9108 \times 10^{-4}$	-20.0301
1055	$5 \times 10^{-9}$	$-9.4786 \times 10^{-4}$	-19.1138

1108	$1.3 \times 10^{-8}$	$-9.0252 \times 10^{-4}$	-18.1583
------	----------------------	--------------------------	----------



(2)  $Q = 175.738 \text{ kJ/mol}$  或  $Q = 176.291 \text{ kJ/mol}$

(3)  $D = D_0 \exp(-Q/RT) = 3.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$

7. 如图 2 所示，某种陶瓷制品以长石  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  和高岭石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  配料。观察烧成制品的显微结构，发现由莫来石  $\text{Al}_3\text{S}_2$  晶体和玻璃相组成。问：（1）瓷坯的配料中，长石与高岭石各为若干？（2）瓷体结构中，莫来石晶体和玻璃相的量各多少？（20 分）。

解：根据题意，可知配料点为 12 点，则

(1) 瓷坯的配料中，长石% =  $9/29 \times 100\% = 31.04\%$

偏高岭% =  $20/29 \times 100\% = 68.96\%$

偏高岭  $\text{AS}_2$ /高岭石  $\text{AS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 86.05\%$

则：高岭石  $\text{AS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\%$  =  $68.96/86.05 = 80.14\%$

长石% =  $100\% - 80.14\% = 19.86\%$

(2) 瓷体结构中,

$$\text{莫来石晶体}\% = 30/81 \times 100\% = 37.04\%$$

$$\text{液相}\% = \text{玻璃相}\% = 51/81 \times 100\% = 62.96\%$$

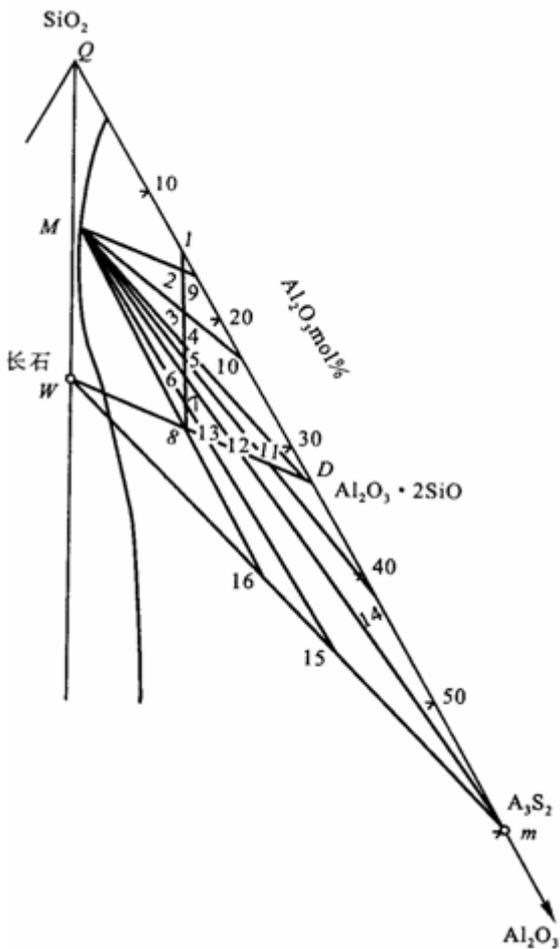


图 2

答案七

一、名词解释（每小题 3 分，共 18 分）

1. 同质多晶

解：化学组成相同的物质，在不同热力学条件下结晶形成结构不同的晶体。

## 2. 肖特基缺陷

解：晶体中正常晶格结点位置上的质点获取能量后迁移至晶体的表面，而在晶体内正常晶格结点上留下空位。

## 3. 硼反常现象

解：由于  $B_3+$  配位数改变而引起玻璃性能曲线上出现转折的现象。

## 4. 阳离子交换容量

解：表征阳离子交换能力的指标，以  $pH=7$  时，100 克干粘土吸附某种阳离子的毫克当量数表示。

## 5. 非均态核化

解：在异相界面进行的成核过程（异相界面：表面、容器壁、气泡、杂质及晶核剂表面等）。

## 6. 固相烧结

解：由于固态中分子（或原子）的相互吸引，通过加热，使粉末体产生颗粒粘结，通过位置迁移使粉末体产生强度并导致致密化和在结晶的过程。

## 二、填空（每小题 2 分，共 24 分）

1. 在  $O_2$ -作面心立方密堆积的晶体中，为获得稳定结构，正离子将所有八面体空隙均填满的晶体有  $MgO$ （或  $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ ）；填满一半四面体空隙的晶体有  $BeO$ （请各举一例）。它们分别属于 氯化钠 和 闪锌矿 型结构。

2. 下列硅酸盐晶体矿物： $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 、 $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 、 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 、 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$  分别属于 架状 、 层状 、 六节环 和\_\_双链\_\_结构。

3. 测定某单质晶体的弗仑克尔缺陷生成能为  $4eV$ ，则该晶体在  $1500^\circ C$  时的缺陷浓度为  $2.09 \times 10^{-4}\%$  。

4. 在  $Al_2O_3$  中掺杂少量  $NiO$  生成黄宝石，经分析认为是形成置换型固溶体，则缺陷反应方程为  $Al_2O_3 \xrightarrow{3MO} 2Al_M^{\cdot} + 3O_3 + V_M^{''}$ ，固溶体分子式为  $Ni_{1-3x}Al_{2x}O$ 。

5. 化合物  $TiO_2-X$  由于在组成上偏离化学计量而产生的晶格缺陷是 氧离子空位，属于 缺氧型 型非化学计量化合物，应在 还原性 气氛下形成。

6. 粘土粒子破键引起的荷电与介质的 pH 值有关，高岭土在酸性介质中边棱带 正 电荷；在碱性介质中边棱带 负 电荷。

7. 将以下物质形成玻璃的难易程度排列一次序（由易至难用编号排列）（2）（1）（5）（3）（6）（4）。

- |   |                |              |
|---|----------------|--------------|
| (1) 50%GeO <sub>2</sub> +50%SiO <sub>2</sub>                            | 熔体             | 100°C/min 冷却 |
| (2) 50%GeO <sub>2</sub> +50%SiO <sub>2</sub>                            | 气化到一个 0°C 的薄板上 |              |
| (3) Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>                                 | 熔体             | 100°C/min 冷却 |
| (4) ZnCl <sub>2</sub>   | 熔体             | 100°C/min 冷却 |
| (5) Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> | 熔体             | 100°C/min 冷却 |
| (6) Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>                                  | 熔体             | 100°C/min 冷却 |

8. 一种玻璃的摩尔组成为 30mol%Na<sub>2</sub>O·10mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·60mol%SiO<sub>2</sub>，则四个基本结构参数分别为 Z= 4，R= 2.25，X= 0.5，Y= 3.5。

9. 高温下  $Al_2O_3$  瓷片的表面张力为 0.90N/m，液态铁的表面张力为 1.72 N/m，而  $Al_2O_3$ —液态铁的界面张力为 2.30 N/m，则接触角为 144.5。液态铁能否润湿  $Al_2O_3$  瓷片？ 不能。

10. 某物质在 800°C 时扩散系数为  $10^{-10}cm^2/s$ ，在 1200°C 时为  $10^{-4}cm^2/s$ ，则该物质的扩散活化能为 453.86 kJ/mol。

11. 1000°C 时，由 A 向 B 的液固相变中，其单位体积自由焓变化  $DGV$  为  $-4.18 \times 10^5 kJ/m^3$ ，若 A—B 间的界面能为 0.5J/m<sup>2</sup>，则临界晶核半径为 2.39 nm。

12. 烧结过程的主要传质机理有： 扩散传质、 流动传质、 蒸发—冷凝传质 和

溶解—沉淀。

三、选择（每小题 2 分，共 24 分）

1. 硅砖与高铝砖不能砌筑在一起，其原因是（ B ）

- A. SiO<sub>2</sub> 的熔点比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点低
- B. SiO<sub>2</sub> 中混入少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会导致 SiO<sub>2</sub> 的熔点降低
- C. 莫来石的液相线比较平坦
- D. 莫来石的熔点太低，不能用作耐火材料

2. 刚玉（α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）结构中，所有 O<sup>2-</sup>作近似六方密堆积，Al<sup>3+</sup>填充（ D ）

A.  $\frac{1}{2}$  四面体空隙

B.  $\frac{2}{3}$  四面体空隙

C.  $\frac{1}{2}$  八面体空隙

D.  $\frac{2}{3}$  八面体空隙

3. 作面心立方密堆积的单位晶胞中，形成的四面体空隙数为（ D ）

A. 3

B. 4

C. 6

D. 8

4. 根据硅酸盐晶体结构特点，下列四种说法哪个不正确（ C ）

- A. 除岛状结构外，[SiO<sub>4</sub>]之间均用桥氧连接
- B. 每个 O<sup>2-</sup>最多与两个[SiO<sub>4</sub>]相连
- C. 结构中 Si<sup>4+</sup>与 Al<sup>3+</sup>可以相互取代
- D. Si<sup>4+</sup>之间都不直接成键

5. 下列硅酸盐矿物，属于链状结构的是（ B ）

A. 叶腊石  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

B. 镁橄榄石  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$

B. 顽火辉石  $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$

D. 绿宝石  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

6. 硅酸盐物体中同时存在许多聚合程度不等负离子团，其种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度而变。当温度不变时，熔体中碱性氧化物含量增加，O/Si 比值增大，这时熔体中（ B ）

A. 高聚体数量增多

B. 高聚体数量减少

C. 高聚体数量多于低聚体数量

D. 高聚体数量少于低聚体数量

7. 在简单的二元碱金属硅酸盐熔体  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  中，正离子  $\text{R}^+$  的含量对熔体的粘度颇具影响。当  $\text{R}_2\text{O}$  含量较低，即 O/Si 比值较小时，降低粘度的次序为  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ，这是因为（ D ）

A.  $[\text{SiO}_4]$  连接方式已接近岛状，四面体基本上靠  $\text{R}-\text{O}$  键力相连

B. 因  $r_{\text{Li}^+} < r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+}$ ， $\text{Li}-\text{O}$  键力最强

C.  $\text{Li}^+$  的积聚作用最大，即吸引  $[\text{SiO}_4]$  中  $\text{O}_2^-$  来包围自己的能力最强

D.  $[\text{SiO}_4]$  间的键力是粘度的主要表征， $\text{R}^+$  半径愈小，对  $[\text{SiO}_4]$  间的  $\text{Si}-\text{O}$  键削弱能力愈强。

8. 不能单独形成玻璃，但能改变网络结构，处于网络外的氧化物（网络修饰体），其单键强度为（ A ）

A.  $< 250 \text{ kJ/mol}$     B.  $< 335 \text{ kJ/mol}$     C.  $250 \sim 335 \text{ kJ/mol}$     D.  $> 250 \text{ kJ/mol}$

9. 被同价阳离子所饱和的粘土，其  $\zeta$  电位随阳离子半径的减少而（ C ）

A. 降低

B. 不变

C. 升高

D. 改变符号

10. 粘土的很多性能与吸附阳离子种类有关，当吸附下列不同阳离子后性能的变化规律以箭头表示（小@大）的是（ A ）

H<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>

A. 泥浆的流动性

B. 泥浆的触变性

C. 泥浆的滤水性

D. 泥团的可塑性

11. 粘土颗粒周围吸附着定向排列的水分子层和水化阳离子，这部分水称为（ B ）

A. 结构水

B. 牢固结合水

C. 松结合水

D. 自由水

12. 在体积扩散传质为主的固相烧结过程中，进入烧结中期、后期时，若温度和晶粒尺寸不变，则气孔率随烧结时间以（ D ）关系而减少

A.  $t^{\frac{1}{2}}$

B.  $t^{\frac{2}{3}}$

C.  $t^{\frac{1}{3}}$

D. t

#### 四、问答与计算（共 34 分）

1. 氧化锂（Li<sub>2</sub>O）属反萤石结构，其晶格常数 a=37.9nm，离子半径 rLi<sup>+</sup>=6.8nm，rO<sup>2-</sup>=13.4nm，（1）计算 Li<sub>2</sub>O 晶体的空间利用率；（2）计算 Li<sub>2</sub>O 晶体的密度；（3）若有 5mol% SrO 溶入 Li<sub>2</sub>O 中形成置换型固溶体，计算固溶体的密度（已知：原子量 Li 6.94 O 16.00 Sr 87.62）（8 分）

解：（1）（2 分）空间利用率：93.35%

(2) (2分) Li<sub>2</sub>O 晶体的密度: 3.65g/cm<sup>3</sup>

(3) (2分) 固溶体分子式: Li<sub>2-2x</sub>Sr<sub>x</sub>O 即: Li<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.05</sub>O

(2分) 固溶体的密度: 4.095g/cm<sup>3</sup>

2. (8分) 何谓二次再结晶? 为什么想要获得致密的硅酸盐制品, 必须防止或减缓二次再结晶过程? 工艺上常采取哪些方法控制?

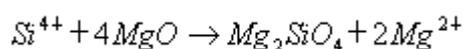
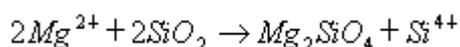
解: (2分) 当正常晶粒长大过程被杂质或气孔阻止后, 当基质相中存在一些晶粒大得多, 晶面多得多的晶粒, 以致晶粒可以越过杂质或气孔继续推移, 从而以大晶粒为晶核不断吞并周围小晶粒, 而迅速长大成更大晶粒的过程称为二次再结晶。

(3分) 想要获得致密的硅酸盐制品, 必须防止或减缓二次再结晶过程的原因: 导致在晶粒比较均匀的基质中, 出现少数大晶粒直至它们相互接触为止。同时, 气孔将脱离晶界进入晶粒内部成为闭气孔, 不再能够利用晶界的快速通道, 扩散途径增长而难于排除, 从而烧结速率大为减慢甚至停止, 致密度不在提高。

(3分) 工艺上常采用的方法: 加入适当添加物; 严格控制温度; 保证起始物料颗粒细而均匀; 采用热压烧结。

3. (8分) MgO 与 SiO<sub>2</sub> 固相反应生成 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 是由扩散控制的加成。(1) 反应时什么离子是扩散离子, 请写出界面反应方程; (2) 若用过量的 SiO<sub>2</sub> 粉包围 MgO 球形颗粒, 在实验温度不变的情况下, 2 小时内有 30% 的 MgO 被反应形成 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 上述 MgO 将在多少时间内反应完? 计算完全反应所需要的时间。

解: (2分) Mg<sup>2+</sup>、Si<sup>4+</sup> 为扩散离子:



(2分) 金斯特林格公式:  $1 - 2/3G - (1 - G)^{2/3} = Kt$

(2分)  $K = 5.81 \times 10^{-3} h^{-1}$

(2分) 完全反应所需要的时间  $t = 57.34 h$

4. 如图为 ABC 三元系统相图。(1) 说明化合物 D 与 F 的性质;(2) 划分三角形, 判断各三元无变量点 P、Q、R、S 的性质, 并写出相平衡方程;(3) 用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向, 并判断各界线性质;(4) 画出 AB、BC 二元系统相图, 并注明相区。(10分)

解: (1) (2分) D: 低温分解、高温稳定不一致熔融二元化合物

F: 高温分解、低温稳定二元化合物

(2) (4分) 划分出两个副三角形 D AFC、D AFB (图上示出)

P: 单转熔点  $L_P + C \Leftrightarrow A + F$

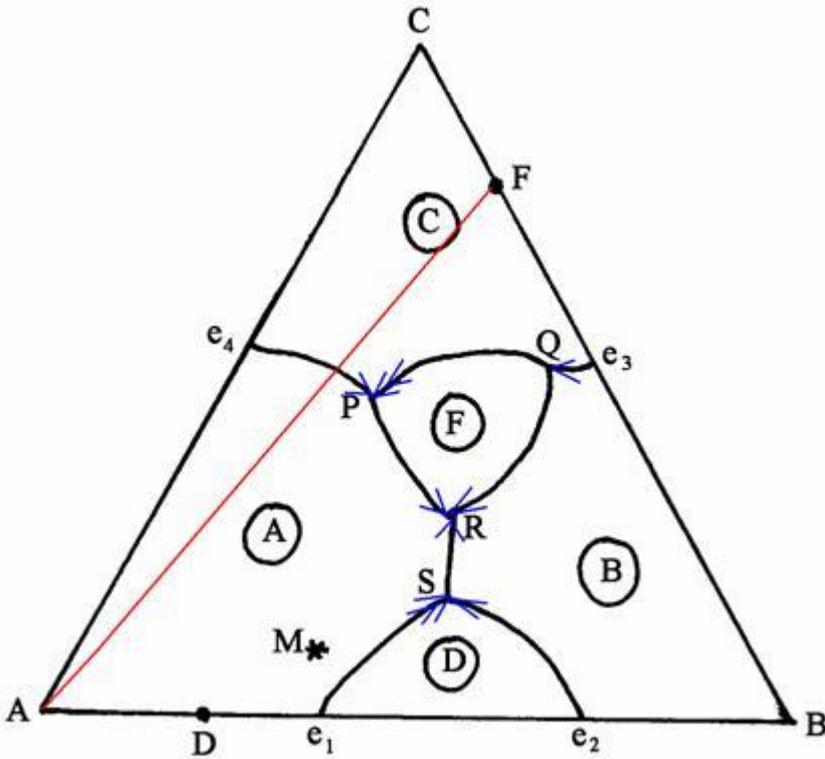
R: 低共熔点  $L_R \Leftrightarrow A + B + F$

Q: 双降点形式过渡点  $(L_Q) + B + C \Leftrightarrow F$

S: 双升点形式过渡点  $(L_S) + D \Leftrightarrow A + B$

(3) (2分) e1S、PQ 为转熔线:  $L_{QS} + A \Leftrightarrow D$ ,  $L_{PQ} + C \Leftrightarrow F$ ; 其余各界线为共熔线 (图上示出: 转熔线为双箭头; 共熔线为单箭头)。

(4) (2分) 图上示出。



答案八

一、名词解释（每小题 3 分，共 18 分）

1. 弗伦克尔缺陷

解：晶体中的正常晶格结点上的质点获取能量后，离开结点位置，进入晶格间隙位置，原来的位置上形成空位。

2. 结构弛豫

解：熔体在冷却时，熔体内的质点（分子、原子、离子）进行位移、重排、结构调整以达到该温度下的平衡态，并放出能量。

3. 阳离子交换容量

解：表征阳离子交换能力的指标，以  $\text{pH}=7$  时，100 克干粘土吸附某种阳离子的毫克当量数表示。

4. 本征扩散

解：依靠热缺陷（即：弗仑克尔缺陷与肖特基缺陷所产生的空位）进行的扩散。

### 5. 非均态成核

解：在异相界面（如：表面、容器壁、气泡杂质及晶核剂表面）上进行的成核过程。

### 6. 二次再结晶

解：当正常晶粒长大过程被杂质或气孔阻止后，若基质相中存在一些晶粒大得多，晶面多得多的晶粒，以致晶粒可以越过杂质或气孔继续推移，从而大晶粒为晶核不断吞并周围小晶粒，而迅速长大成更大晶粒的过程。

## 二、填空（每小题 2 分，共 24 分）

1. 根据三元系统相图上等温线分布的疏密可以判断液相面的陡势。等温线分布越密，说明液相面越 陡，则温度变化时，液相量变化越 小。

2. 在  $O_2$ -面心立方密堆积的晶体中，为获得稳定结构，正离子将所有八面体空隙均填满的晶体有 CaO；将所有四面体空隙均填满的晶体有 Na<sub>2</sub>O（请各举一例）。它们分别属于 氯化钠 和 反萤石 型结构。

3.  $MgAl_2O_4$  尖晶石结构中， $Mg^{2+}$  填充  $1/8$  的四面体空隙， $Al^{3+}$  填充  $1/2$  的八面体空隙，单位晶胞内含有 8 个分子。

4. 下列硅酸盐晶体矿物： $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 、 $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 、 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 、 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$  分别属于 架状、层状、组群状（六节环） 和 链状（双链） 结构。

5. 在  $TiO_2$  中引入高价氧化物  $V_2O_5$  形成置换型固溶体，其缺陷反应方程式为



6. 化合物  $TiO_2-x$  由于在组成上偏离化学计量而产生的晶格缺陷是，缺陷形成反应式为  $2Ti^{2+} + 4O_{ox} \rightarrow 2Ti_{Ti}^{+} + Vo_{\cdot\cdot} + 3O_{ox}$ ，属于 缺氧 型非化学计量化合物，应在 还原

性气氛下形成。

7. 一种玻璃的摩尔组成为  $24\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $12\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $64\text{mol}\% \text{SiO}_2$ , 其四个基本结构参数为  $Z=4$ ,  $R=2.14$ ,  $X=0.27$ ,  $Y=3.73$ 。

8. 三种典型离子化合物  $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  的比表面能分别为  $1.3 \times 10^{-5} \text{J/m}^2$ 、 $9.0 \times 10^{-5} \text{J/m}^2$ 、 $25.0 \times 10^{-5} \text{J/m}^2$ , 由此可以预计这三种化合物的表面双电层厚度的大小次序为  $\text{PbI}_2 > \text{PbF}_2 > \text{CaF}_2$ 。

9. 粘土粒子破键引起的荷电与介质的 pH 值有关, 高岭土在酸性介质中边棱带正电荷; 在碱性介质中边棱带负电荷。

10. 某物质在  $800^\circ\text{C}$  时扩散系数为  $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ , 在  $1200^\circ\text{C}$  时为  $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ , 则该物质的扩散活化能为  $453.857 \text{kJ/mol}$ 。

11. 固液相变时, 非均态成核势垒与接触角  $\theta$  有关。当  $\theta$  角分别为  $180^\circ$ 、 $0^\circ$  和  $90^\circ$  时, (1) 非均态成核势垒与均态成核势垒相等; (2) 不存在非均态成核势垒; (3) 非均态成核势垒为均态成核势垒的一半。

12. 烧结是基于粉体颗粒间的接触和键合, 以及在表面张力作用下的物质的传递而完成致密化过程。

### 三、选择 (每小题 2 分, 共 28 分)

1. 三元系统相图中, 若存在  $n$  条边界曲线, 则此系统相图中能连接出的连结线数目必

是 (B)

A.  $(n-1)$  条      B.  $n$  条      C.  $(n+1)$  条      D. 数目不定

2. 在几个球构成的六方或面心立方最紧密堆积中, 存在的八面体空隙数为 (C)

- A.  $\frac{n}{6}$  个                      B.  $\frac{n}{3}$  个                      C. n 个                      D. 2n 个

3. 某离子化合物的正、负离子半径在  $r^+/r^- = 0.573$ , 则正离子的配位数为 (C)

- A. 3                      B. 4                      C. 6                      D. 8

4. 萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 晶体结构中, 所有  $\text{Ca}^{2+}$  作面心立方密堆积,  $\text{F}^-$  填充 (A)

- A. 全部四面体空隙                      B. 全部八面体空隙

- C.  $\frac{1}{2}$  四面体空隙                      D.  $\frac{1}{2}$  八面体空隙

5. 钙钛矿 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 结构中, 正、负离子配位数  $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{O} = 12 : 6 : 6$ , 其中与每个  $\text{O}^{2-}$  配位的正离子为 (B)

- A. 4 个  $\text{Ti}^{4+}$ , 2 个  $\text{Ca}^{2+}$                       B. 4 个  $\text{Ca}^{2+}$ , 2 个  $\text{Ti}^{4+}$

- C. 3 个  $\text{Ca}^{2+}$ , 3 个  $\text{Ti}^{4+}$                       D. 6 个  $\text{Ca}^{2+}$

6. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入 0.5mol%NiO 和 0.02mol% $\text{Cr}_2\text{O}_3$  所制成的金黄色人造黄玉, 经分析认为是形成了置换型固溶体, 于是此人造黄玉的化学式可写成 (C)

- A.  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0002}\text{O}_{2.9975}$                       B.

$\text{Al}_{1.9948}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_3$

- C.  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_{2.9975}$                       D.

$\text{Al}_{1.9948}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0002}\text{O}_3$

7. 若有一个变价金属氧化物  $\text{MO}$ , 在还原性气氛下形成缺氧型非化学计量化合物, 金属正离子 M 和氧离子数之比为  $\text{M}:\text{O} = 1.1 : 1$ , 则: 其化学式为

- A.  $\text{MO}_{0.91}$                       B.  $\text{M}_{1.1}\text{O}$                       C.  $\text{MO}_{0.89}$                       D.

MO1.1

8. 多种聚合程度不等的负离子团同时并存而不是一种独存，是硅酸盐熔体结构远程无序的实质。当熔体的组成不变时，熔体中各级聚合体的数量与温度的关系是：温度升高（D）

- A. 高聚体的数量多于低聚体的数量  
 B. 高聚体的数量少于低聚体的数量  
 C. 高聚体的数量增加  
 D. 高聚体的数量减少

9. 在简单碱金属硅酸盐熔体  $R_2O-SiO_2$  中，正离子  $R^+$  的含量对熔体的粘度颇具影响当  $R_2O$  含量较高，即  $O/Si$  比值较大时，降低粘度的次序为： $K^+ > Na^+ > Li^+$ ，这是因为（B）

- A.  $K_2O$  引入的游离氧最多，则降低粘度的作用最大  
 B.  $[SiO_4]$  连接方式已接近岛状，四面体基本上靠  $R-O$  键相连， $R^+$  半径越大， $R-O$  键力越弱。  
 C. 因  $r_{Li^+} < r_{Na^+} < r_{K^+}$ ， $Li^+$  极化能力最强  
 D.  $[SiO_4]$  间的  $Si-O$  键是粘度的主要表征， $R^+$  半径越小，对  $Si-O$  键的削弱能力越强

10. 粘土的许多性能与所吸附的阳离子种类有关。当粘土吸附不同阳离子后，其性能的变化规律以箭头（大@小）表示的是（C）

- A. 泥浆的稳定性  
 B. 泥浆的流动性  
 C. 泥浆的滤水性  
 D. 泥浆的  $\zeta$  电位

11. 当液体（L）与固体（S）相接触，固体不被液体所润湿，则两相的表面张力关系应为（D）

- A.  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$   
 B.  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$

C.  $\gamma_{sv} > \gamma_{sz}$

D.  $\gamma_{sv} < \gamma_{sz}$

12. 在不稳定扩散条件下, 描述介质中各点作为时间函数的扩散物质聚积过程的菲克第二定理, 其基本数学表达式为 (C)

A.  $\frac{dG}{dt} = -D \frac{dc}{dx} ds$

B.  $J = -D \frac{dc}{dx}$

C.  $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c}{\partial x})$

D.  $\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{d^2c}{dx^2}$

13. 气体通过玻璃的渗透率随玻璃中以下物质含量的增加而增加 (A)

A. 网络形成离子

B. 网络中间离子

C. 网络改变离子

D. 杂质离子

质离子

14. 以体积扩散传质为主的烧结过程, 烧结初期线收缩率与时间 t 的 (B) 次方成正比

A.  $\frac{1}{5}$

B.  $\frac{2}{5}$

C.  $\frac{1}{3}$

D.  $\frac{2}{3}$

#### 四、计算 (共 40 分)

1. (10 分) MgO 具有 NaCl 结构。根据 O<sup>2-</sup>半径为 0.140 nm 和 Mg<sup>2+</sup>半径为 0.072nm,

(1) 计算 MgO 晶体的空间利用率; 68.48%

(2) 计算 MgO 晶体的密度。 3.51g/cm<sup>3</sup>

(已知: 原子量 Mg 24.31; O 16.00)

2.(10 分)用 20mol% F<sub>3</sub> 加入到 CaF<sub>2</sub> 中形成固溶体, 实验测得固溶体的晶胞常数 a=55.0nm,

密度 d= 3.64g/cm<sup>3</sup>, 试通过计算判断是形成置换型还是形成间隙型固溶体。(已知: 原子量 Y 88.90, F 19.00, Ca 40.08)

解：形成间隙型固溶体

3. (10分) 由 A 向 B 的液固相变中，单位体积自由焓变化  $DG_V$  在  $1000^\circ\text{C}$  时是  $-4.18 \times 10^8 \text{J/m}^3$ ，在  $900^\circ\text{C}$  时是  $-20.9 \times 10^8 \text{J/m}^3$ ，设 A-B 间的界面能为  $0.5 \text{J/m}^2$ ，求：

(1) 在  $900^\circ\text{C}$  和  $1000^\circ\text{C}$  时的临界半径；  $4.8A_0$ ；  $24A_0$

(2) 在  $1000^\circ\text{C}$  时进行相变时所需的能量。  $1.2 \times 10^{-17} \text{J}$

4. (10分) 由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉反应生成莫来石的过程是由扩散控制的反应，符合杨德方程，如果活化能为  $209 \text{kJ/mol}$ ，反应在  $1400^\circ\text{C}$  进行 1 小时，只完成 10%，那么  $1500^\circ\text{C}$  下进行 4 小时，反应将完成多少？为加快反应进程可采取哪些有效措施？（气体常数  $R=8.314 \text{J/mol}\cdot\text{k}$ ）

解：28.4%

(1) 减小原料颗粒粒径并提高物料均匀度；

(2) 提高反应温度和压力；

(3) 加入矿化剂；

(4) 利用  $\text{SiO}_2$  的多晶转变

## 五、问答（共 40 分）

1. (10分) 试比较两类粘土矿物：高岭石  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  和蒙脱石  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的结构和性质的异同。

解：高岭石  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

结构：单网层（二层型）、二八面体型结构；层间为氢键结合

性质：层状解理，但解理程度低于蒙脱石；分散度较小；质地较纯，熔点较高；同晶取代较少；无层间结合水。

蒙脱石  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

结构：复网层（三层型）、二八面体型结构；层间为分子键结合

性质：层状解理，解理程度高于高岭石；分散度较大（又称微晶高岭）；含有层间结合水，有加水膨胀，脱水收缩

性质（又称膨润土）；容易发生同晶取代，质地不纯，熔点较低；有高的阳离子交换容量；有较好的塑性和粘结性能。

2. （5分）在组成为  $16\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (84-x)\text{SiO}_2$  的熔体中，当  $x < 15\text{mol}\%$  时，增加  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量，使粘度增大；当  $x > 15\text{mol}\%$  时，增加  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量，则反而会使粘度降低，请解释原因。

解：  $\text{B}_2\text{O}_3 < 15\text{mol}\%$        $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 > 1$       生成了  $[\text{BO}_4]$       粘度增大

$\text{B}_2\text{O}_3 > 15\text{mol}\%$        $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 < 1$       生成了  $[\text{BO}_3]$       粘度减小

3. （5分）玻璃与金属封接，为什么要预先在金属表面作氧化处理，其作用如何？

解：降低金属—玻璃界面能，促进玻璃熔体在金属表面的润湿，增加玻璃与金属的粘附力，提高封接强度。

4. （15分）如图为 ABC 三元系统相图。（1）说明化合物 D1、D2 和 D3 的性质；（2）划分副三角形，判断各三元无变量点 E、F、G、H、I 的性质，并写出相平衡方程；（3）用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向，并判断各界线性质；（4）写出组成为 M 熔体的析晶过程相平衡表达式，并计算液相组成点刚达到结晶结束点时所存在的各相的百分含量（用线段表示）。

解：1) D1 为不一致熔融二元化合物，

D2 为一致熔融二元化合物

D3 为不一致熔融三元化合物 (3 分)

2) 如图划分副三角形, 可得:

E 为低共熔点,  $LE \Leftrightarrow A + D_3 + C$

F 为低共熔点,  $LF \Leftrightarrow A + D_3 + D_1$

G 为低共熔点,  $LG \Leftrightarrow B + D_3 + D_1$

H 为单转熔点,  $LH + D_2 \Leftrightarrow D_3 + B$

I 为单转熔点,  $LI + C \Leftrightarrow D_2 + D_3$  (5 分)

3) DABC 边上及各界线上的温降方向如图所示, 其中 EI 和 Se1 为转熔线, 有:

EI:  $LEI + C \Leftrightarrow D_3$

Se1:  $LE + A \Leftrightarrow D_1$  (2 分)

4) M 熔体的结晶路线如图所示, 析晶过程相平衡表达式为:

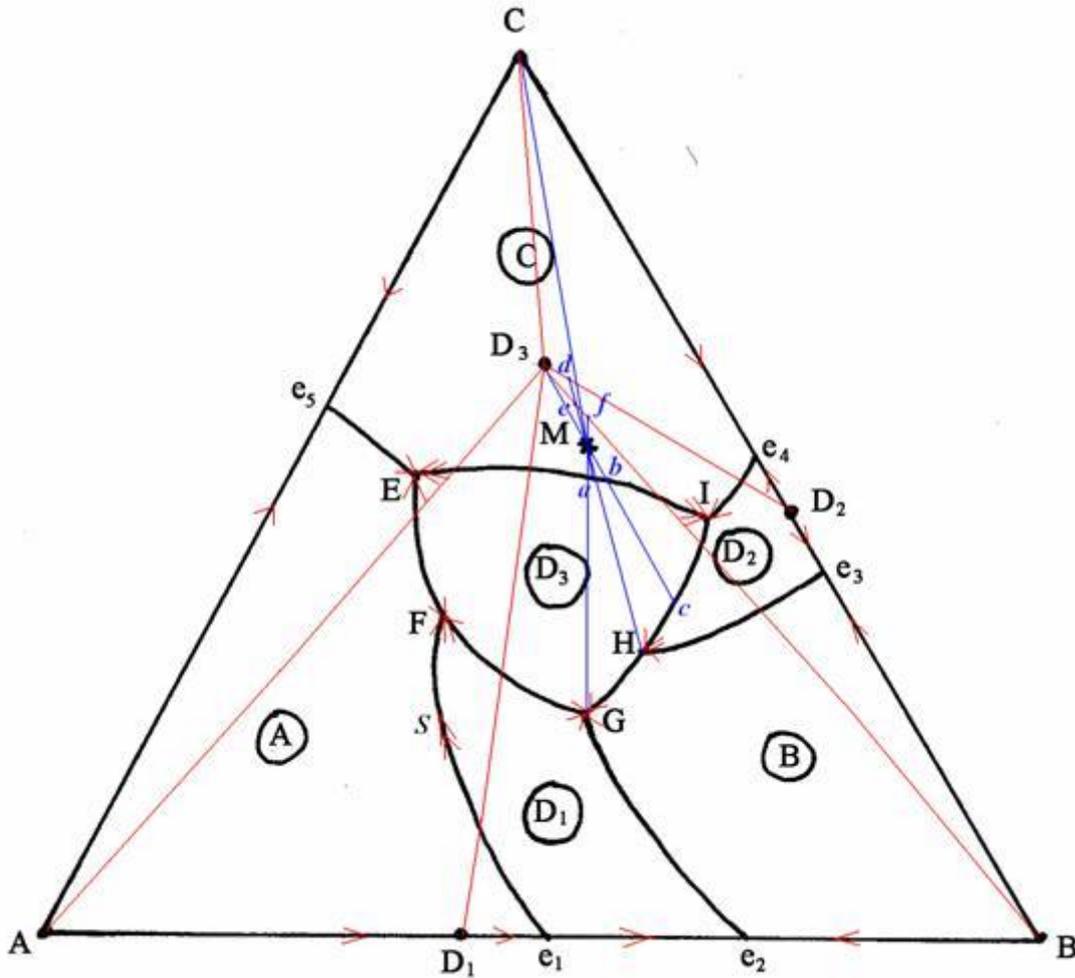
(3 分)

当液相组成点刚达到结晶结束点 G 时, 有:

$$\text{液相量}\% = \frac{f_M}{f_G} \times 100\%$$

$$\text{固相 } D_3 \text{ 量}\% = \frac{GM}{f_G} \times \frac{f_B}{D_3B} \times 100\%$$

$$\text{固相 } B \text{ 量}\% = \frac{GM}{f_G} \times \frac{f_{D_3}}{D_3B} \times 100\% \quad (2 \text{ 分})$$



答案九

1. (5分) Si 和 Al 的原子量非常接近 (分别为 28.09 和 26.98), 但  $\text{SiO}_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的密度相差很大 (分别为  $2.65 \text{ g/cm}^3$  及  $3.96 \text{ g/cm}^3$ ) 试运用晶体结构及鲍林规则说明这一差别。

解: 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中,  $\text{Al}^{3+}$  的择优配位数为 6, 键强度为  $\frac{1}{2}$ , 要求四个铝原子与每个  $\text{O}^{2-}$  直接相邻; 而  $\text{O}^{2-}$  采取近似六方密堆积排列, 铝原子充填于三分之二的八面体空隙中, 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体结构紧密, 孔隙率低。在  $\text{SiO}_2$  晶体中,  $\text{Si}^{4+}$  属于高价低配位性质的正离子, 为求稳定, 则整个结构以硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  顶角相联成骨架结构, 结构疏松, 空隙率大。从而可知,  $\text{SiO}_2$  的单位晶胞体积比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  大得多。在两者原子量接近的情况下,  $\text{SiO}_2$  晶体的密度就会显得小得多。

2. (15分) 石墨、云母和高岭石具有相似的结构, 请分析它们结构的区别以及由此引起的性

质上的差异。

解：石墨、云母和高岭石均具有层状结构，但层的形状及层间情况各不相同。石墨的每层基面上的碳原子有强的定向共价键结合在一起形成六角形排列，层与层之间由微弱的范德华力键合，使石墨结构具有很强的方向性，表现出垂直于层方向的线膨胀系数比层平面方向大 27 倍。

云母具有复网层状（2：1 层状）结构，其硅氧片中有四分之一的  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代，表现出荷电性，于是在两复网层的六节环间隙中，存在着配位数为 12 的  $\text{K}^+$ 。 $\text{K}^+$  呈统计分布，与硅氧层的结合能力较弱，所以云母在层面上易发生解理，可被剥成片状。

高岭石的结构是单网层状（1：1 层状），层与层以氢键相联成一整体。由于层间的结合力弱（比分子间力强），使它容易理解为片状小晶体，但  $\text{OH-O}$  之间仍有一定的吸引力，单网层间不易进入水分子，故不因水含量增加而发生膨胀。

3. （1）（5 分）在  $\text{MgO}$  晶体中，肖特基缺陷的生成能为 6 eV，分别计算 25 °C 和 1600 °C 时热缺陷的浓度。（2）（5 分）如果  $\text{MgO}$  晶体中，含有百万分之一的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  杂质，则在 1600 °C 时， $\text{MgO}$  晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？请说明原因。

解：（1）根据热缺陷浓度公式

$$n/N = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

已知：  $E = 6\text{eV} = 6 \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.612 \times 10^{-19} \text{ J}$

当  $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$  及  $T = 1600^\circ\text{C} = 1873\text{K}$  时，

$$(n/N)_{298} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.380 \times 10^{-23} \times 298}\right) = 1.92 \times 10^{-51}$$

$$(n/N)_{1873} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.380 \times 10^{-23} \times 1873}\right) = 8 \times 10^{-9}$$

(2) 在 MgO 中加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的杂质缺陷反应为:



由 (1) 式可知:  $[Al_2O_3] = [V''Mg]$

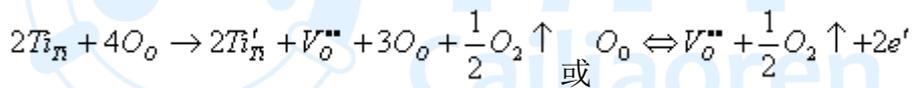
∴ 当加入  $10^{-6}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 杂质缺陷的浓度为  $[V''Mg]_{杂} = [Al_2O_3] = 10^{-6}$

而在 1600°C 下的热缺陷  $[V''Mg]_{热} = 8 \times 10^{-9}$

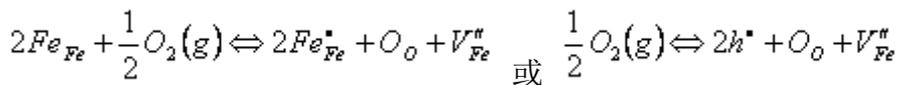
显然:  $[V''Mg]_{杂} > [V''Mg]_{热}$  即: 杂质缺陷占优势。

4. (15 分) 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关, 如果增大周围氧气的分压, 非化学计量化合物的密度将发生怎样的变化? 为什么?

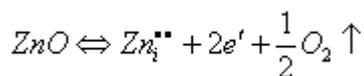
解: TiO<sub>2-x</sub>、ZrO<sub>2-x</sub> 氧离子空位型: 有  $[V_O^{''}] \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$ , 则 PO<sub>2</sub>↑:  $[V_O^{''}] \downarrow$ , 密度↑



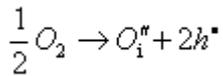
Fe<sub>1-x</sub>O、Cu<sub>2-x</sub>O 阳离子空位型: 有  $[V_{Fe}^{''}] \propto P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$ , 则 PO<sub>2</sub>↑:  $[V_{Fe}^{''}] \uparrow$ , 密度↓



Zn<sub>1+x</sub> 和 Cd<sub>1+x</sub>O 阳离子填隙型: 有  $[Zn_i^{2+}] \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$ , 则 PO<sub>2</sub>↑:  $[Zn_i^{2+}] \downarrow$ , 密度↓



UO<sub>2+x</sub> 氧离子填隙型：有  $[O_i'] \propto P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ ，则 PO<sub>2</sub>↑： $[O_i']$ ↑，密度↑



5. (10分) 在组成为 16Na<sub>2</sub>O·xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(84-x)SiO<sub>2</sub> 的熔体中，当 x<15 mol%时，增加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量使粘度升高；当 x>15mol%时，增加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量，反而会使粘度降低，为什么？

解：当 x=0 时，组成为 16Na<sub>2</sub>O·84SiO<sub>2</sub> ∴  $R = \frac{O^{2-} \text{数}}{Si^{4+} \text{数}} = \frac{16 \times 1 + 84 \times 2}{84} = 2.19$

∴ x=2R-Z=2×2.19-4=0.38 (平均非桥氧数) 结构中的每个[SiO<sub>4</sub>]中有 0.38 个非桥氧，存在部分断网。

(1) 当 x<15mol%时， $\frac{Na_2O}{B_2O_3} > 1$  游离氧充足

引入的 B<sub>3</sub><sup>+</sup>处于[BO<sub>4</sub>]中，加入到[SiO<sub>4</sub>]中，网络起连网作用，聚合程度增加，粘度增加。

(2) x=15mol%时 (∵考虑到 Na<sub>2</sub>O 的挥发，一般为  $\frac{Na_2O}{B_2O_3} = 1$ ) 结构最紧密，粘度最大。

(3) x>15mol%时， $\frac{Na_2O}{B_2O_3} < 1$  游离氧不足，则：[BO<sub>4</sub>]→[BO<sub>3</sub>]，结构致密度降低，粘度降低。

即：由于 B<sub>3</sub><sup>+</sup>配位数变化，造成粘度曲线上出现转折，这称为硼反常现象。

6. (10分) 用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 分别稀释同一粘土泥浆，试比较电解质加入量相同时，两种泥浆的稳定性、流动性、滤水性和触变性的大小。

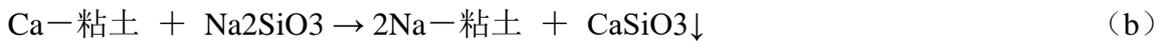
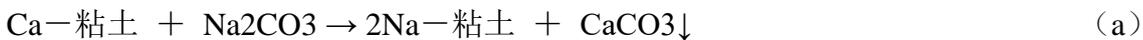
解：Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 稀释的泥浆，流动性较差，注浆速率低，但触变性好，坯体致密度高。

原因： $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  作稀释剂时， $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的稀释效果好。

(1)  $\text{SiO}_3^{2-}$  能游离出  $\text{SiO}_2$  形成硅变溶胶，起溶胶保护剂作用，从而保护粘土胶粒，抑制胶粒凝聚，

$\therefore$  粘度 $\downarrow$  流动性 $\uparrow$

(2) 由于天然粘土通常是  $\text{Ca}$  (或  $\text{Mg}$ ) 一粘土，加入稀释剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  后，发生交换反应：



沉淀溶解度  $\text{CaCO}_3 > \text{CaSiO}_3$

$\therefore$  (b) 式反应更完全，能形成更多的  $\text{Na}$ —粘土， $\zeta$  电位 $\uparrow$  粘度 $\downarrow$  流动性 $\uparrow$

(3)  $\text{SiO}_3^{2-}$  为硅酸盐聚合阴离子，带负电，其表面几何形状与粘土颗粒边界相适应，则易被吸附在粘土颗粒边面上 (或吸附在版面上)。当粘土边面带正电荷时，它能有效地中和边面正电荷；当粘土边面不带电荷时，它被吸附在边面上使之带上负电荷。由于这种聚合阴离子的作用，导致原来粘土颗粒间边一面、边一边结合转变为面一面排列，原来面一面排列的颗粒间斥力进一步增加，则泥浆充分被稀释，粘度 $\downarrow$ ，流动性 $\uparrow$ 。

7. (10分) 试说明  $D_r = \alpha \alpha_0^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_f + \Delta H^*}{RT}\right)$  中各项所代表的意义，并解释同样是间隙扩散机构，为什么在相同的温度下，杂质在介质中的扩散系数比介质本身形成间隙离子的扩散系数大？

解： $\alpha$  —— 决定于晶体结构的几何因子，对于体心或面心立方  $\alpha=1$

$\alpha_0$  —— 晶体的晶格常数

$\nu_0$ ——原子在晶格平衡位置上的振动频率（约  $10^{13}$  次 / 秒）

$\Delta S_f$ 、 $\Delta H_f$ ——空位（缺陷）形成熵、热焓

$\Delta S^*$ 、 $\Delta H^*$ ——空位（缺陷）迁移熵、热焓

R——气体常数， $R=8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$

T——温度（K）

$\therefore$  对杂质而言， $\Delta H_f=0$

而  $Q=\Delta H_f+\Delta H^*$   $\therefore Q\downarrow$ :  $D\uparrow$ ， 即：杂质的扩散系数大

8.（10分）扩散系数与哪些因素有关？为什么？为什么可以认为浓度梯度大小基本上不影响 D 值，但浓度梯度大则扩散得快又如何解释？

解：影响扩散系数 D 的因素：

$$(1) \therefore D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \therefore T\uparrow \quad D\uparrow; \quad Q\uparrow \quad D\downarrow$$

(2) 扩散物质的性质：扩散粒子性质与扩散介质性质间差异越大，D 值越大。扩散粒子半径越小，D 值越大。

(3) 扩散介质的结构：结构越致密，D 越小。

(4) 位错、晶界、表面：处于位错、晶界、表面处的质点，D 较大。

$D_{\text{表面}} (10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}) > D_{\text{晶界}} (10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}) > D_{\text{内部}} (10^{-14}\text{cm}^2/\text{s})$

(5) 杂质（第三组元）：

第三组元与扩散介质形成化合物——对扩散离子产生附加键力，则 D 减小。

第三组元不与扩散介质形成化合物——使扩散介质晶格产生畸变，则 D 增大。

(6) 粘度:  $\because D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad \therefore r\downarrow: D\uparrow; \eta\uparrow: D\downarrow$

由于:  $J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$       D 为比例系数, 与  $\frac{\partial c}{\partial x}$  无关

$\therefore$  可以认为浓度梯度大小基本上不影响 D 值。但  $\frac{\partial c}{\partial x} \uparrow: J_x \uparrow$ , 扩散得快

9. (1) (8分) 当测量氧化铝—水化物的分解速率时, 一个学生发现在等温实验期间, 重量损失随时间线性增加到 50% 左右。超出 50% 时重量损失的速率就小于线性规律。线性等温速率随温度指数地增加, 温度从 451°C 增加到 493°C 时速率增大 10 倍, 试计算反应活化能。(2) (7分) 何谓矿化剂? 在固相反应中加入少量矿化剂可促进反应加速进行, 解释其原因。

解:  $\because K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \therefore \frac{K_2}{K_1} = \exp\left\{\frac{Q(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}\right\}$

由题意可知: 当 T 从 451°C 增加至 493°C 时,  $\frac{K_2}{K_1} = 10$

故:  $\exp\left\{\frac{Q(493 - 451)}{8.314 \times 766 \times 724}\right\} = 10$

得: 活化能  $Q = 252.83 \text{ kJ/mol} = 60.40 \text{ kcal/mol}$ 。

10. (10分) 为什么在成核生长机理相变中, 要有一点过冷或过热才能发生相变? 什么情况下需要过冷, 什么情况下需要过热?

解：相变要自发进行必须  $\Delta G = \Delta H \cdot \frac{\Delta T}{T_0} < 0$

当  $\Delta H < 0$  时，为使  $\Delta G < 0$ ，必须  $\Delta T > 0$ ，由此可知  $T_0 - T > 0$  即在相变过程放热的情况下，系统必须“过冷”才能使相变得以进行。

当  $\Delta H > 0$  时， $\Delta T < 0$ ， $T_0 - T < 0$ ，系统必须过热。

11. 当球形晶核在液态中形成时，整个自由焓的变化  $\Delta G = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v$ ，式中  $r$  为球形晶核的半径， $\gamma$  为液态中晶核的表面能， $\Delta G_v$  为液相中单位体积晶核形成的体积自由焓变。求证晶核的临界半径  $r_c$  和成核势垒  $\Delta G_c$ 。如在液态中形成边长为  $a$  的立方体晶核时，求晶核的临界立方体边长  $a_c$  和成核势垒  $\Delta G_c$ 。（10分）

解：  $\Delta G = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = 4\pi r_c \Delta G_v + 8\pi\gamma = 0 \quad r_c \Delta G + 2\gamma = 0 \quad \therefore r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

将  $r_c$  代入  $\Delta G = 4\pi r_c^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r_c^3\Delta G_v$  得：  $\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}$

如在液态中形成边长为  $a$  的立方体晶核时，则：

$$\Delta G = 6a^2\gamma + a^3\Delta G_v, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial a} \Big|_{a=a_c} = 12a\gamma + 3a^2\Delta G_v = 0 \quad a_c = -\frac{4\gamma}{\Delta G_v}$$

将  $a_c$  代入  $\Delta G_c = -\frac{4^3\gamma^3}{\Delta G_v^3}\Delta G_v + 6 \times \frac{4^2\gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{32\gamma^3}{\Delta G_v^2}$

12. 在 1500 °C MgO 正常晶粒长大期间，观察到晶体在 1 小时内从 1 μm 直径长大到 10 μm。如已知晶界扩散能为 60 kcal/mol，试推测在 1600 °C 下 4 小时后晶粒的大小，并解释为什么在烧结粉末体中加入少量添加物可促进烧结？（10分）

解:  $G_2 - G_0 = kt$   $100 - 1 = k \cdot 11$   $k_1 = 99$

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)$$

$$99 = A \exp\left(-\frac{60000}{1.987 \times 1773}\right)$$

1500°C  $A = 2.48 \times 10^9$

1600°C  $k_2 = 2.48 \times 10^9 \exp\left(-\frac{60000}{1.987 \times 1873}\right)$

$$k_2 = 247$$

$$G^2 - G_0^2 = k_2 t$$

$$G^2 = 247 \times 4 + 1 = 989$$

$$G = 31.45 \mu\text{m}$$

添加物的作用:

(1) 与烧结物形成固熔体: 使晶格畸变而活化, 可降低烧结温度, 提高烧结速度, 对形成空位型或间隙型固熔体其作用尤为强烈。

(2) 阻止晶型转变: 由于晶型转变会带来较大体积效应使致密化困难, 则阻止晶型转变可促进烧结; 抑止晶粒长大: 主要是阻止二次再结晶, 抑止晶粒的异常长大。

(3) 产生液相: A) 形成低共熔体。B) 添加物本身熔点低, 由于液体的存在大大促进颗粒重排和传质过程, 则加入添加物, 使得在较低温度下产生液相而促进烧结。

13. 如图所示为 A-B-C 三元系统相图, 在  $\Delta ABC$  内有 D1、D2、D3、D4 四个化合物。

(1) (2分) 说明四个化合物的性质;

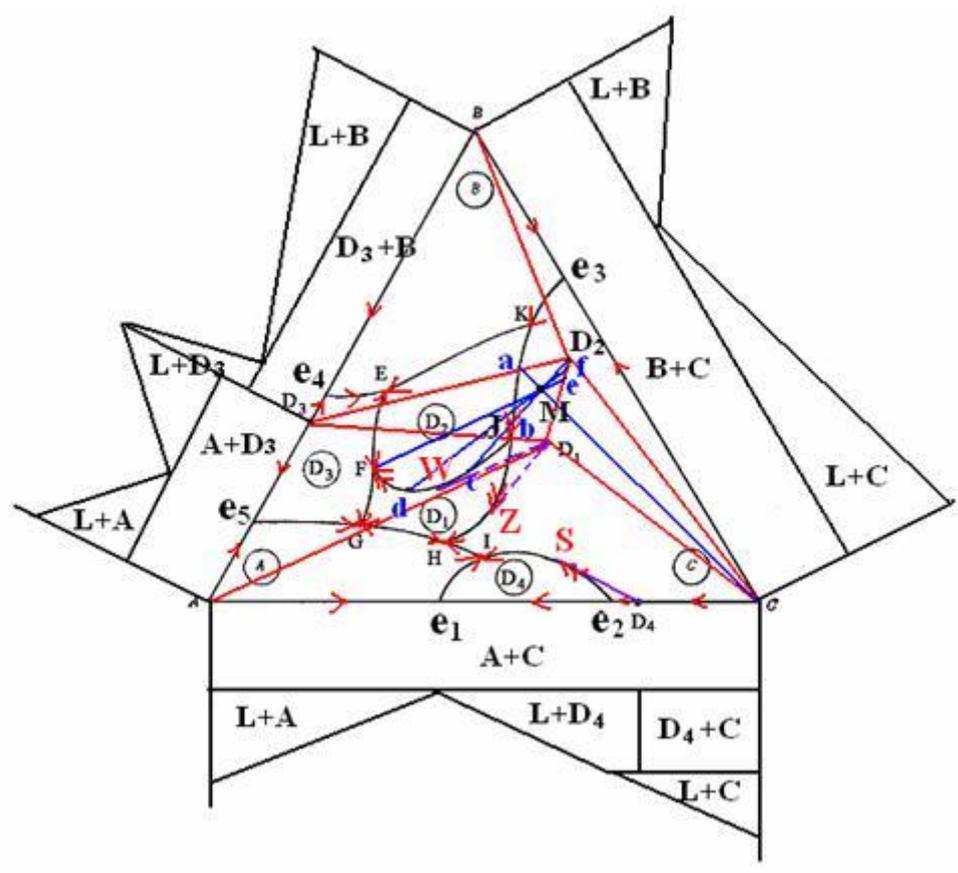
(2) (8分) 划分副三角形, 分析 E、F、G、H、I、J、K 点的性质, 并写出相平衡方程式;

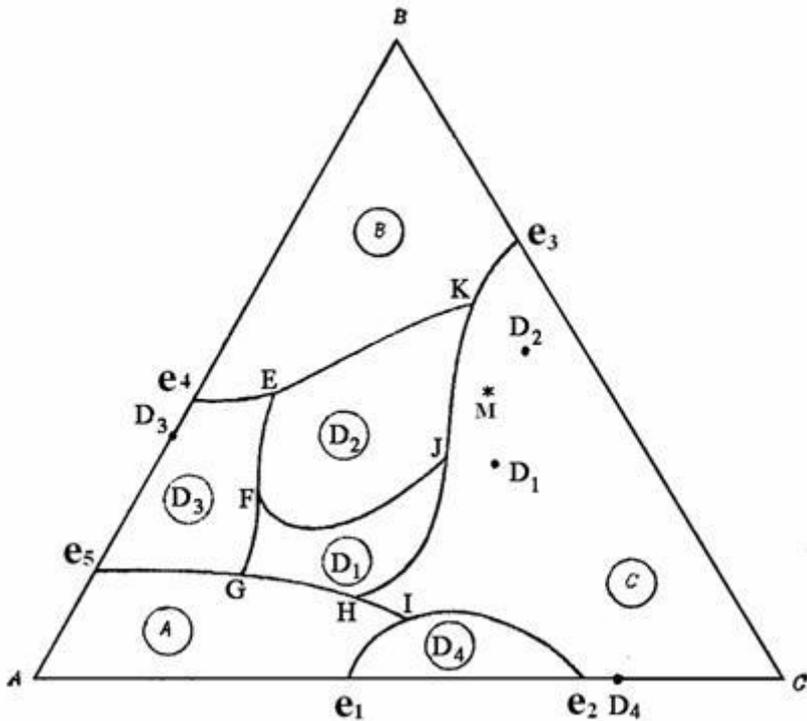
(3) (2分) 用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向, 并判断各界线性质;

(3) (5分) 分析点配料组成为 M 的熔体从高温冷却至低温的平衡析晶过程, 写出相平

衡表达式；

(4) (3分) 计算 M 熔体在冷却析晶过程中，其液相组成刚达到结晶结束点时，平衡共存各相的百分含量。





答案十

一、名词解释（共 60 分，每小题 3 分）

1. 色散力 Dispersion force 也称伦敦力(London force), 发生在非极性分子之间由瞬时偶极产生的力。
2. 静电键强度 Electrostatic bond strength 定义为正离子的电价  $z+$  除其配位数  $n$  所得的商, 即  $S=z+/n$ , 式中  $S$  为静电键强度。
3. 类质同晶现象 Isomorphism 化学组成相似或相近的物质, 在相同的热力学条件下, 形成的晶体具有相同结构的现象。
4. 反结构 Contrary Structure 也称反同形体, 是相对于某种结构而言, 即反结构中的正离子个数及所处位置与其相对结构中负离子个数及所处位置相同。
5. 压电效应 Piezoelectricity 指某些材料在电场变化时, 尺寸也随之变化, 而尺寸变化也可形成电场的效应。

6. 铁电效应 Ferroelectricity 外电场作用下电畴取向一致，电场消失后仍然保持着净极化的现象为铁电效应。

7. 结构水 Water in structure 指以 OH<sup>-</sup>离子形式占据存在于矿物结构中正常晶格结点位置的水，于较高温度(400~600℃)下才可脱去，脱去时矿物结构被破坏。

8. 触变性 Thixotropy 泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间的中间状态，即泥浆静止不动时似凝固体；一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动性；如再静止又重新凝固的性质。

9. 本征缺陷 Intrinsic defect 即热缺陷(Thermal defects)，指由于热起伏使一部分能量较大的质点离开平衡位置所产生的点缺陷。

10. 色心 color center 由于点缺陷捕获电子或空穴所构成的、能引起附加光吸收带而使晶体产生光谱色变的一种缺陷。

11. 螺型位错 Screw dislocation 是将晶体扭转一个原子间距而形成的位错，其位错线与滑移方向平行，位错周围原子配置呈螺旋状。

12. 混合碱效应 Mixed alkali effect 熔体中同时引入一种以上的 R<sub>2</sub>O 或 RO 时，其粘度比等量的一种 R<sub>2</sub>O 或 RO 高。

13. 逆性玻璃 Invert glass 也称反向玻璃，指网络形成体含量低于网络改变体含量的一类玻璃，即当桥氧数  $Y < 2$  时，不但能形成玻璃，且形成玻璃的情况越来越好。

14. 不一致熔融化合物 Incongruent melting 也称异成分熔融或转熔(peritectic reaction)，即化合物在熔化时，其液相和原来固相有不同组成的现象。此化合物称不一致熔融化合物

15. 穿相区现象 Phenomenon of traversing phase region 在转熔线上的析晶过程中所出现的液相组元点离开界线进入初晶区的现象。

16. 矿化剂 Mineralizer 能促进或控制结晶化合物的形成或反应并有利于烧结和改善制品性能的少量添加物。

17. 二级相变 second order phase transformation 又称  $\lambda$  相变, 发生于一定的温度范围内, 不伴有显著结构变化的相变。在转变温度范围内, 系统的内能和熵变是连续的。

18. 非均态成核 Heterogeneous nucleation 又称非本征成核(extrinsic nucleation), 依靠相界、晶界、或基质的结构缺陷等不均匀部位而成核的过程, 其相界包括容器壁、气泡、杂质颗粒或添加物(晶核剂)等与基质之间的界面, 由于分相而来的界面以及空气与基质的界面(即表面)。

19. 初次再结晶 Primary recrystallization 也又称初次重结晶, 指烧结过程中, 在已发生塑性形变的基质中通过成核和长大而产生新的、无应变晶粒的过程。

20. 扩散传质 Material transfer by diffusion 指质点借助于空位浓度梯度推动而实现由晶粒内部向颈部迁移的传质过程。

## 二、计算 (共 40 分)

1. (10 分) 氯化铯 (CsCl) 结构中, 已知离子半径:  $\text{Cs}^+$  为 0.182nm,  $\text{Cl}^-$  为 0.155nm; 原子量: Cs 为 132.91, Cl 为 35.45。请计算球状离子所占据的空间分数 (堆积系数) 及 CsCl 晶体的密度。假设  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子沿立方对角线接触。

解:  $\because \text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在立方体对角线上接触,  $\therefore 2(R_{\text{Cs}^+} + R_{\text{Cl}^-}) = \sqrt{3}a$

则有:  $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(0.182 + 0.155) = 0.389(\text{cm})$

$\because$  在 CsCl 晶胞中只含 1 个  $\text{Cs}^+$  和一个  $\text{Cl}^-$

$\therefore$  CsCl 所占体积为

$$V_{\text{CsCl}} = \frac{4}{3}\pi R_{\text{Cs}^+}^3 + \frac{4}{3}\pi R_{\text{Cl}^-}^3 = \frac{4}{3}\pi(0.182^3 + 0.155^3) = 0.041\text{nm}^3$$

$\therefore$  堆积系数 PC =  $\frac{V_{\text{CsCl}}}{a^3} = \frac{0.041}{(0.389)^3} = 68.65\%$

密度为：
$$d = \frac{M_{\text{晶胞}}}{N_0 a^3} = \frac{132.91 + 35.45}{6.023 \times 10^{23} \times (0.389 \times 10^{-7})^3} = 4.749 \text{ g/cm}^3$$

2. (10分) ZnO 为六方晶系,  $a=0.324\text{nm}$ ,  $c=0.520\text{nm}$ , 每个晶胞中含 2 个 ZnO 分子, 测得两种情况下 ZnO 晶体的密度分别为  $5.740 \text{ g/cm}^3$  和  $5.606\text{g/cm}^3$ , 求这两种情况下各产生什么型式的固溶体? 已知原子量: Zn 为 65.39, O 为 16.00。

解: 六方晶系的晶胞体积:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 0.324^2 \times 0.520 \times 10^{-21} = 4.727 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

在两种密度下晶胞的重量分别为

$$W_1 = d_1 v = 5.740 \times 4.727 \times 10^{-23} = 2.713 \times 10^{-22} \text{ (g)}$$

$$W_2 = d_2 v = 5.606 \times 4.727 \times 10^{-23} = 2.675 \times 10^{-22} \text{ (g)}$$

理论上单位晶胞质量：
$$W = \frac{2M_{\text{Zn}} + 2M_{\text{O}}}{N_0} = 2.703 \times 10^{-22} \text{ (g)}$$

∴ 密度是  $d_1$  时为填隙式固溶体, 是  $d_2$  时为置换型固溶体。

3. (10分) MgO 熔点  $T_M=2800^\circ\text{C}$ , 空位形成能  $E=6\text{eV}$ 。欲使  $\text{Mg}^{2+}$  在 MgO 中的扩散直至 MgO 的熔点都是非本征扩散, 要求 MgO 中三价杂质离子有什么样的浓度?

解:  $\text{Mg}^{2+}$  在 MgO 晶体中以空位机构扩散, MgO 中肖特基空位浓度:

$$\left[ V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{sh}} = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

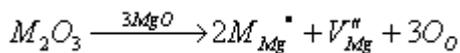
式中  $E$  为空位生成能, 已知  $E=6\text{eV}$ ; MgO 的熔点  $T_M=2800^\circ\text{C}=3073\text{k}$ 。

故当 MgO 加温至靠近熔点 ( $T_M=3073\text{k}$ ) 时肖特基空位浓度为:

$$[V_{Mg}^{''}]_{热} = \exp\left\{-\frac{6 \times 1.602 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 3073}\right\} = 1.197 \times 10^{-5}$$

因空位扩散机构的扩散系数  $\frac{D_{Mg^{2+}}}{MgO} \propto [V_{Mg}^{''}]$ ，所以欲使  $Mg^{2+}$  在  $MgO$  中的扩散直至  $MgO$  的熔点均是非本征扩散，应使  $M^{3+}$  离子产生的  $[V_{Mg}^{''}]_{杂}$  应大于热缺陷空位  $[V_{Mg}^{''}]_{热} = 1.197 \times 10^{-5}$ 。

$M^{3+}$  离子进入  $MgO$  晶格，将发生以下缺陷反应：



因此，杂质离子  $M^{3+}$  的浓度应大于两倍的热缺陷空位浓度：

$$[M^{3+}] = 2[V_{Mg}^{''}]_{杂} > 2[V_{Mg}^{''}]_{热} = 2 \times 1.197 \times 10^{-5} = 2.394 \times 10^{-5}$$

4. (10分) 由  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  粉反应生成莫来石的过程是由扩散控制的反应，符合杨德方程，如果活化能为  $209kJ/mol$ ，反应在  $1400^\circ C$  进行 1 小时，只完成 10%，那么  $1600^\circ C$  进行 3 小时反应将完成多少？

解：根据杨德方程： $[1 - \sqrt[3]{1 - G}]^2 = K_1 t = k_0 t \exp(-\frac{Q}{RT})$

$$Q = 209000 J/mol$$

$$T_1 = 1400 + 273 = 1673 K$$

$$T_2 = 1600 + 273 = 1873 K$$

$$t = 1 \text{ h 时 } G = 0.1, \text{ 则: } [1 - \sqrt[3]{1 - 0.1}]^2 = k_0 t \exp(-\frac{Q}{RT}) = k_0 \times 1 \times \exp(-\frac{209000}{8314 \times 1673})$$

$$\text{得: } k_0 = 3995.474 h^{-1}$$

那么： $[1 - \sqrt[3]{1 - G}]^2 = 3995.474 \exp(-\frac{209000}{8.314 \times 1873}) \times 3$ ，得：G=34.902%

三、问答（共 50 分）

1. （10 分）请解释图 1 所示不同聚集状态 SiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图谱的差别。

解：方石英晶体的特点是衍射强度时强时弱，在不同  $\theta$  处出现尖锐的衍射峰；石英玻璃的 X 射线衍射图呈现宽阔的衍射峰，其峰的中心位置位于方石英晶体对应衍射峰所在的区域中。石英玻璃衍射峰最高点的位置与石英晶体相近表明玻璃中某一质点最邻近的几个质点的排列形式与间距和晶体中的相似，玻璃衍射图中的衍射峰都很宽阔，这与玻璃质点的有规则排列区域的高度分散有关。硅胶有显著的小角度散射而玻璃中没有。这是由于硅胶是由尺寸为 1.0~10.0nm 不连续粒子组成。粒子间有间距和空隙，强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故。但石英玻璃小角度没有散射，这说明玻璃是一种密实体，其中没有不连续的粒子或粒子之间没有很大空隙。

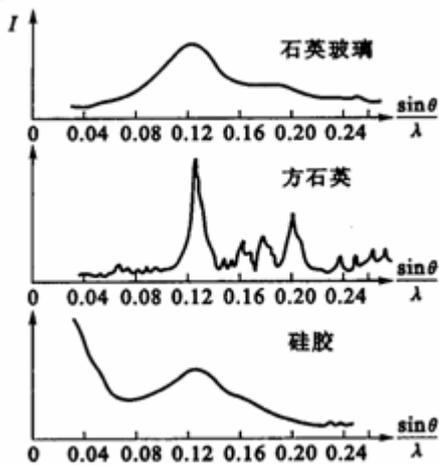


图 1 不同聚集状态 SiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图谱

2. （10 分）图 2 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 料浆粘度和  $\zeta$  电位与 pH 值的关系，请给出合理解释并说明该实验结果在实际 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷生产中的意义。

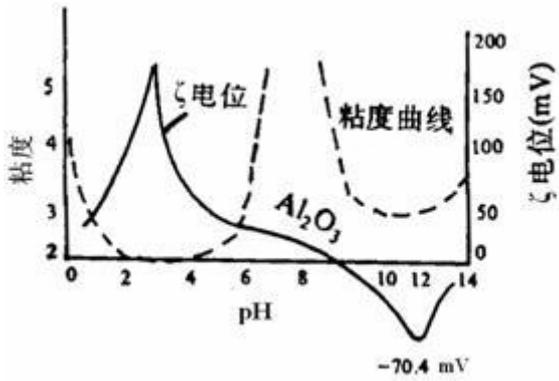


图2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>料浆粘度和ζ电位与pH值关系

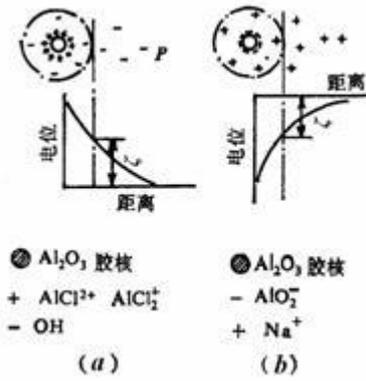
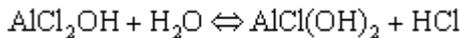


图3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>胶粒在酸性和碱性介质中双电层结构

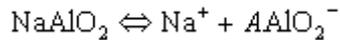
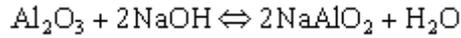
从图2可见,当pH从1~15时,料浆ζ电位出现两次最大值。pH=3时,ζ电位=+183mV; pH=12时,ζ电位=-70.4mV。对应于ζ电位最大值时,料浆粘度最低。而且在酸性介质中料浆粘度更低。

原因: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为水溶性两性氧化物,在酸性介质中例如加入HCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>呈碱性,其反应如下:



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在酸性介质中生成AlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>、AlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>离子, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>胶粒优先吸附含铝的AlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>和AlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>离子,使Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成为一个带正电的胶粒,然后吸附OH<sup>-</sup>而形成一个庞大的胶团如图3(a)示。当pH较低时,即HCl浓度增加,液体中Cl<sup>-</sup>增多而逐渐进入吸附层取代OH<sup>-</sup>。由于Cl<sup>-</sup>的水化能力比OH<sup>-</sup>强,Cl<sup>-</sup>水化膜厚,因此Cl<sup>-</sup>进入吸附层的个数减少而留在扩散层的数量增加,致使胶粒正电荷升高和扩散层增厚,结果导致胶粒ζ电位升高。料浆粘度降低。如果介质pH再降低,由于大量Cl<sup>-</sup>压入吸附层,致使胶粒正电荷降低和扩散层变薄,ζ电位随之下降。料浆粘度升高。

在碱性介质中例如加入NaOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>呈酸性,其反应如下:



这时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶料优先吸附  $\text{AlO}_2^-$ ，使胶粒带负电如图 5-69 (b) 所示，然后吸附  $\text{Na}^+$  形成一个胶团，这个胶团同样随介质 pH 变化而有  $\zeta$  电位的升高或降低，导致料浆粘度的降低和增高。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷生产中应用此原理来调节  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆的 pH 值，使之悬浮或聚沉。

3. (20 分) 图 3 为 ABC 三元系统相图。(1) 说明化合物 D1、D2 和 D3 的性质；(2) 划分副三角形，判断各三元无变量点 E、F、G、H、I 的性质，并写出相平衡方程；(3) 用箭头标出 DABC 边上及各界线上的温降方向，并判断各界线性质；(4) 写出组成为 M 熔体的析晶过程相平衡表达式，并计算液相组成点刚达到结晶结束点时所存在的各相的百分含量(用线段表示)；(5) 请画出 AB、BC、AC 二元系统相图，并注明各相区。

解：1) D1 为不一致熔融二元化合物，

D2 为一致熔融二元化合物

D3 为不一致熔融三元化合物 (3 分)

2) 如图划分副三角形，可得：

E 为低共熔点， $\text{LE} \rightleftharpoons \text{A} + \text{D}_3 + \text{C}$

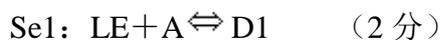
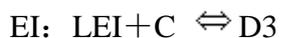
F 为低共熔点， $\text{LF} \rightleftharpoons \text{A} + \text{D}_3 + \text{D}_1$

G 为低共熔点， $\text{LG} \rightleftharpoons \text{B} + \text{D}_3 + \text{D}_1$

H 为单转熔点， $\text{LH} + \text{D}_2 \rightleftharpoons \text{D}_3 + \text{B}$

I 为单转熔点， $\text{LI} + \text{C} \rightleftharpoons \text{D}_2 + \text{D}_3$  (5 分)

3) DABC 边上及各界线上的温降方向如图所示, 其中 EI 和 Se1 为转熔线, 有:



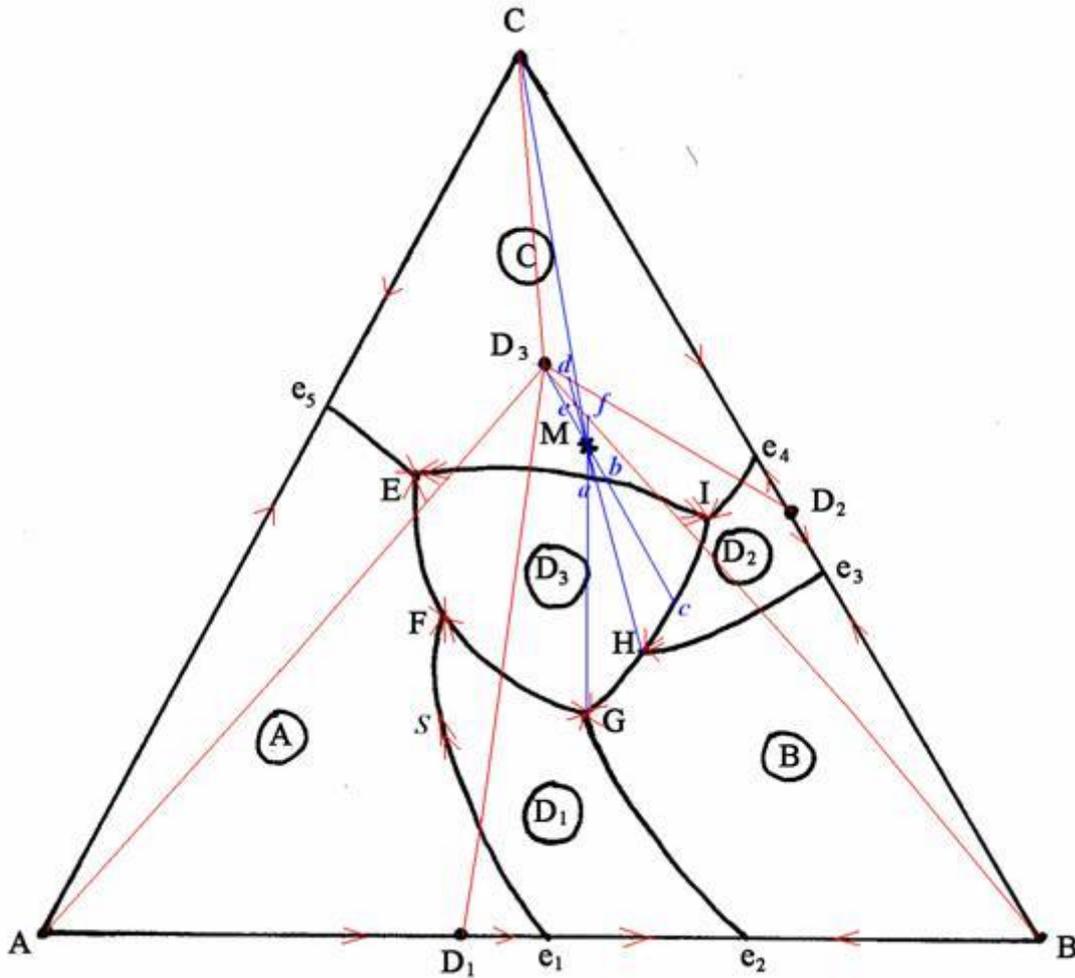
4) M 熔体的结晶路线如图所示, 析晶过程相平衡表达式为: (3分)

当液相组成点刚达到结晶结束点 G 时, 有:

$$\text{液相量}\% = \frac{f_M}{f_G} \times 100\%$$

$$\text{固相 } D_3 \text{ 量}\% = \frac{GM}{f_G} \times \frac{f_B}{D_3B} \times 100\%$$

$$\text{固相 } B \text{ 量}\% = \frac{GM}{f_G} \times \frac{f_{D_3}}{D_3B} \times 100\% \quad (2分)$$



答案十一

一、名词解释（共 60 分，每小题 3 分）

1. 空间群

解：在晶体结构内部由质点规则排列所构成的无限对称图形中，由宏观对称要素(包括旋转轴、镜面、对称中心和反轴)和微观对称要素(包括平移点阵、滑移面和螺旋轴)共同组合成的对称型。晶体结构所有可能的空间群共有 230 种。

2. 电负性

解：指各元素的原子在形成价键时吸引电子的能力，用以衡量原子接受电子成为负离子

的相对倾向性。

3. 离子极化率

解：指在外电场作用下，离子本身变形的难易程度。

4. 多晶转变

解：外界条件改变使变体（晶型）之间发生结构上的转变。

5. 弗仑克尔缺陷

解：正常格点上的质点进入晶格间隙位置，同时在原格点上留下空位时所形成的一种热缺陷。

6. 非计量化合物

解：化学式中原子组成偏离给定整数比的化合物。

7. 位错密度

解：指晶体单位面积上通过的位错线的数目，或单位体积晶体中的位错线的总长度。

8. 小角度晶界

解：不同取向两晶粒间的界面，其中取向差小于  $10^\circ$  的称为小角度晶界。

9. 玻璃转变温度

解：也称  $T_g$  温度，相当于  $10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$  粘度时的温度，是消除玻璃中应力的上限温度，也是玻璃折射率、比热、热膨胀系数等发生突变的温度。

10. 结构松弛

解：也称结构弛豫，指熔体内的质点(原子、离子或分子)在冷却到某一温度时，结构相

应进行调整或重排，以达该温度时的平衡结构，同时放出热量。

11. 重构表面

解：平行于表面方向的晶格常数不同于晶体内部的表面。

12. 化学吸附

解：指由固体表面剩余键力所引起的吸附。

13. 临界表面张力

解：使固体表面完全润湿的液体的表面张力。

14.  $\zeta$  电位

解：即电动电位，指胶团结构中扩散层内电位差，也是胶粒相对于中性介质的电位差。

15. 离子交换容量

解：表征离子交换能力的指标。通常以  $\text{pH}=7$  附，每 100g 干粘土所吸附某种离子的毫克当量数表示。

16. 泥浆触变性

解：泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间的中间状态，即泥浆静止不动时似凝固体；一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动性；如再静止又重新凝固的性质。

17. 扩散通量

解：单位时间扩散通过单位横截面的粒子数目。

18. 本征扩散

解：由固体本身热运动所产生的点缺陷作为迁移载体的扩散。

19. 泰曼温度

解：固态物质开始烧结的温度。

20. 初次再结晶

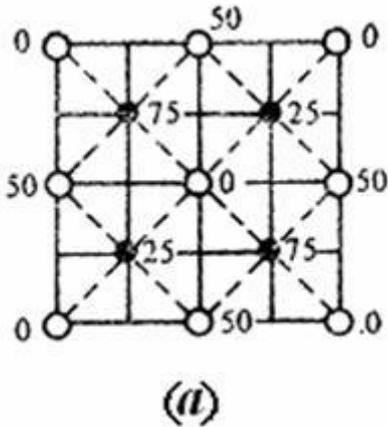
解：也又称初次重结晶，指烧结过程中，在已发生塑性形变的基质中通过成核和长大而产生新的、无应变晶粒的过程。

二、计算与问答（共 90 分）

1. （20 分）（1）请说明闪锌矿（立方 ZnS）的结构；（2）画出（001）面上的投影图；（3）假设  $Zn^{2+}$  与  $S^{2-}$  离子沿面对角线接触，根据离子半径： $Zn^{2+}$  为 0.068nm， $S^{2-}$  为 0.156nm；原子量：Zn 为 65.39，S 为 32.07，计算球状离子所占据的空间分数（堆积系数）及立方 ZnS 晶体的密度。

解：（1）闪锌矿属于立方晶系，点群  $\bar{4}3m$ ，空间群  $F\bar{4}3m$ ，其结构与金刚石结构相似。结构中  $S^{2-}$  离子作面心立方堆积， $Zn^{2+}$  离子交错地填充于 8 个小立方体的体心，即占据四面体空隙的 1/2，正负离子的配位数均为 4。一个晶胞中有 4 个 ZnS“分子”。整个结构由  $Zn^{2+}$  和  $S^{2-}$  离子各一套面心立方格子沿体对角线方向位移 1/4 体对角线长度穿插而成。由于  $Zn^{2+}$  离子具有 18 电子构型， $S^{2-}$  离子又易于变形，因此，Zn-S 键带有相当程度的共价键性质。（5 分）

（2）图（a）是晶胞在（001）面上的投影。（5 分）



(3) ∵ Zn<sup>2+</sup> 和 S<sup>2-</sup> 在面对角线上接触:

$$\therefore (2R_{\text{Zn}^{2+}} + 2R_{\text{S}^{2-}})^2 = a^2 + a^2$$

则有:  $a = \sqrt{2}(R_{\text{Zn}^{2+}} + R_{\text{S}^{2-}}) = \sqrt{2}(0.068 + 0.156) = 0.3168 \text{ nm}$

∵ 在立方 ZnS 晶胞中含 4 个 Zn<sup>2+</sup> 和 4 个 S<sup>2-</sup>

∴ 立方 ZnS 晶胞中 4 个 ZnS 分子所占体积为:

$$V_{\text{ZnS}} = 4\left(\frac{4}{3}\pi R_{\text{Zn}^{2+}}^3 + \frac{4}{3}\pi R_{\text{S}^{2-}}^3\right) = 4\left(\frac{4}{3}\pi 0.068^3 + \frac{4}{3}\pi 0.156^3\right) = 0.0219 \text{ nm}^3$$

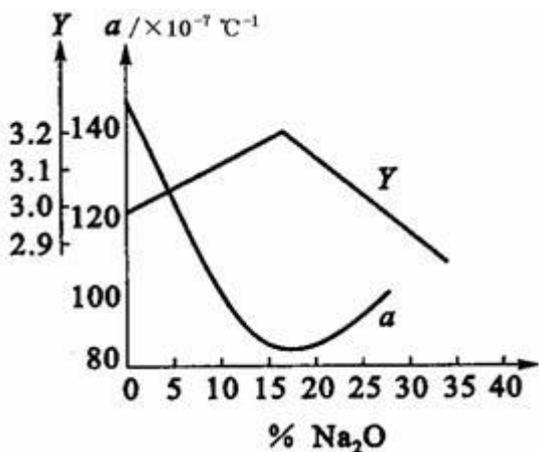
∴ 堆积系数  $PC = \frac{V_{\text{ZnS}}}{a^3} = \frac{0.0219}{(0.3168)^3} = 68.88\%$

密度为:  $d = \frac{4M_{\text{ZnS}}}{N_0 a^3} = \frac{4(65.39 + 32.07)}{6.023 \times 10^{23} \times (0.3168 \times 10^{-7})^3} = 20.3572 \text{ g/cm}^3$

2. (10分) 图 1 所示为 Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的二元玻璃中平均桥氧数 Y、热膨胀系数 α 随 Na<sub>2</sub>O 含量的变化曲线, 试分析两曲线发生转折的原因。

解: 随 Na<sub>2</sub>O 含量的增加, Na<sub>2</sub>O 引入的“游离”氧使一部分硼变成 [BO<sub>4</sub>], Y 逐渐增大, 热膨胀系数 α 逐渐下降。当 Na<sub>2</sub>O 含量达到 15 mol%~16mol% 时, Y 又开始减少, 热膨胀系数

$\alpha$  重新上升, 这说明  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 15 mol%~16% 时结构发生变化。这是由于硼氧四面体  $[\text{BO}_4]$  带有负电, 四面体间不能直接相连, 必须通过不带电的三角体  $(\text{BO}_3)$  连接, 方能使结构稳定。当全部 B 的  $\frac{1}{5}$  成为四面体配位,  $\frac{4}{5}$  的 B 保留于三角体配位时就达饱和, 这时膨胀系数  $\alpha$  最小,  $Y = \frac{1}{5} \times 4 + \frac{4}{5} \times 3 = 3.2$  为最大。再加  $\text{Na}_2\text{O}$  时, 不能增加  $[\text{BO}_4]$  数, 反而将破坏桥氧, 打开网络, 形成非桥氧, 从而使结构网络连接减弱, 导致性能变坏, 因此膨胀系数重新增加。



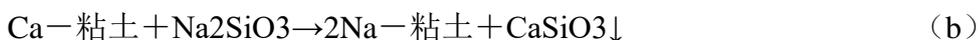
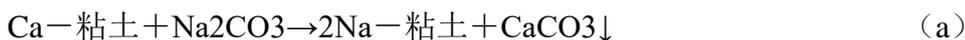
3. (10分) 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  分别稀释同一粘土泥浆, 试比较电解质加入量相同时, 两种泥浆的流动性和触变性。

解:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  稀释的泥浆, 流动性较差, 注浆速率低; 但触变性大, 坯体的致密度高。

原因:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  作稀释剂时,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的稀释效果好。(2分)

1)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  能游离出  $\text{SiO}_2$  形成硅酸溶胶, 起溶胶保护剂作用, 从而保护粘土胶粒, 抑制胶粒凝聚, 所以粘度↓, 流动性↑; (2分)

2) 由于天然粘土通常是 Ca 或 Mg 一粘土, 加入稀释剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  后发生交换反应:



而: 沉淀溶解度  $\text{CaCO}_3 > \text{CaSiO}_3$

所以：（b）式反应更完全，能形成更多的 Na-粘土，电位↑，粘度↓，流动性↑；（2分）

3)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为硅酸盐聚合阳离子，带负电，其表面几何形状与粘土颗粒边界相适应，则易被吸附在粘土颗粒边面上（或吸附在板面上）当粘土边面带正电荷时，它能有效地中和边面带正电荷，当粘土边面不带电荷时，它会被吸附在边面上使之带上负电荷，由于这种聚合阳离子的作用，导致原来粘土颗粒间边一面、边一边结合转变为面一面排列，原来面一面排列的颗粒间斥力进一步增加，则泥浆充分被稀释，粘度↓，流动性↑；而虽然  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  也是呈碱性，但相比之下对粘土边一面、边一边结合的结构拆散得不完全则粘度↑，流动性↓。相应：触变性↑，坯体致密度↑，注浆速率↓；（2分）

4) 流动性好的泥浆，粘土颗粒主要以面一面结合，则不易形成触变结构（即局部边一面或边一边结合的不稳定空间网架结构）则触变性↓，坯体致密度↓。（2分）

4. (10分) 什么叫均态核化和非均态核化？试讨论非均态核化的成核势垒与接触角  $\theta$  的关系。

解：（1）均态核化：在液体内部自发成核，整个介质内的核化可能性相同。非均态核化：在异相界面上发生如：容器壁，气泡界面或附于外加物（杂质或成核剂）处，由表面效应，杂质或引入晶核剂等各种外界因素所引起的核化。

均态核化的成核势垒：
$$\Delta G_r^* = \frac{-16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2}$$

非均态核化的成核势垒：

$$\Delta G_r^* = \frac{-16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2} \left[ \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)}{4} \right] = \Delta G_r^* f(\theta)$$

当： $\theta=0$  时： $\cos\theta=1$ ， $f(\theta)=0$ ， $\Delta G_h^*=0$

$$\theta=90^{\circ} \text{ 时: } \cos \theta=0, f(\theta)=\frac{1}{2}, \Delta G_h^*=\frac{1}{2} \Delta G_T^*$$

$$\theta=180^{\circ} \text{ 时: } \cos \theta=-1, f(\theta)=1, \Delta G_h^*=\Delta G_T^*$$

$$\text{则: } \theta=0\sim 90^{\circ}, \text{ 即润湿条件下: } \Delta G_h^*=(0\sim 0.5) \Delta G_T^*$$

$$\theta=90\sim 180^{\circ}, \text{ 即不润湿条件下: } \Delta G_h^*=(0.5-1) \Delta G_T^*$$

$$\text{由于: } f(\theta) \leq 1 \quad \therefore \Delta G_h^* \leq \Delta G_T^*$$

5. (20分) 何谓烧结过程中的二次再结晶? 其推动力是什么? 为什么要抑制二次再结晶过程? 工艺上常采取什么方法?

解: (1) 二次再结晶: 当正常的晶粒长大由于杂质或气孔的阻止而停止后, 如果有少量尺寸大的多, 晶面多的多的晶粒存在, 它们有可能越过杂质或气孔继续推移, 以至把周围晶粒吞并, 而迅速长成更大晶粒的过程。(5分)

(2) 推动力: 大晶粒晶面与邻近高表面能核销曲率半径的晶面相比有较低的表面能, 两者表面能之差即为二次再结晶的推动力, 因此, 大晶粒晶面向小曲率半径的晶粒中心推进以造成大的晶粒进一步(异常)长大和小晶粒的消失。(5分)

(3) 由于晶界越过杂质或气孔产生二次再结晶, 则大晶粒因兼并了周围的小晶粒而变得更大, 晶面更多, 长大的趋向更明显。导致在晶粒尺寸比较均匀的基质中, 出现少数大晶粒直至它们相互接触为止。同时, 气孔将脱离晶界进入晶粒内部形成孤立气孔, 不再能够利用晶界的快速通道, 扩散直径增长而难以推除, 从而烧结速率大为减慢甚至停止, 致密度不再提高。(5分)

(4) 为了获得致密制品, 必须防止或减缓二次再结晶过程, 工艺上采取的方法有:

1) 加入适量添加物, 阻止或减缓晶界移动, 使气孔沿晶界排除。

2) 严格控制温度，温度过低，晶界移动速度慢，很容易被气孔或杂质说阻滞，使正常晶粒长大终止；温度过高，晶界运动速度过快，则容易产生二次再结晶，则在正常晶粒长大以后必须严格控制温度。

3) 起始物料的颗粒必须细而均匀（应严格控制）粒径合理选择为： $0.5-0.05\mu\text{m}$ ，∴细，使烧结容易进行，均匀，防止二次再结晶，因为少量大颗粒的存在，很容易产生二次再结晶过程。

4) 采用热压烧结（特种烧结工艺）可以在较低温度较短时间内使气孔完全排除，获得高度致密化的制品。（5分）

6. （20分）图3为ABC三元系统相图。（1）说明化合物D1、D2、D3和D4的性质；（2）划分副三角形，判断各三元无变量点K、E、F、G、H、I和J的性质，并写出相平衡方程；（3）用箭头标出DABC边上及各界线上的温降方向，并判断各界线性质；（4）写出组成为M熔体的析晶过程相平衡表达式，并计算液相组成点刚达到结晶结束点时所存在的各相的百分含量（用线段表示）；（5）请画出AB、BC、AC二元系统相图，并注明各相区。

